

**Untersuchung von Redoxvorgängen an einer
durchsichtigen Zinndioxidschicht-Elektrode mit der
Methode der Spektroskopie durch innere Reflexion**

von

Hans Peter Lorenz

aus

Trautenu

1969



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554222_0010

Untersuchung von Redoxvorgängen an einer durchsichtigen Zinndioxidschicht-Elektrode mit der Methode der Spektroskopie durch innere Reflexion

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Hans Peter Lorenz

aus

Trautenu

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 26. November 1969

Dekan: Professor Dr. F. Tichy

Erstberichterstatter: Professor Dr. W. Jaenicke

Zweitberichterstatter: Professor Dr. H. Göhr

Die vorliegende Arbeit wurde vom August 1967 bis zum September 1969 am Institut für Physikalische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Besonders danken möchte ich Herrn Prof. Dr. W. Jaenicke für die Themenstellung und für hilfreiche Anregungen bei der Durchführung dieser Arbeit.

Der Buchner-Stiftung danke ich für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Für die freundliche Hilfe bei der Beschaffung der benötigten mit Zinndioxid beschichteten Glasplatten möchte ich der Firma Siemens und vor allem Herrn Dr. W. Stürmer von der Firma Siemens danken.

Problemstellung und Zusammenfassung

Es wird die Kinetik der elektrochemischen Oxidation von Systemen mit gefärbten Komponenten untersucht. Hierzu diente die Methode der Spektroskopie durch innere Reflexion (IRS) in der Weise, daß die Substanz an einer halbleitenden Zinndioxidschicht oxidiert wurde, die als durchsichtige Elektrode auf einer planparallelen Glas- bzw. Quarzplatte aufgebracht war. Das Beobachtungslicht wurde 11-13 mal in der Platte reflektiert und die Absorption im Bereich zwischen 300nm und 700nm gemessen.

Bei den Versuchen stellte sich heraus, daß das Reflexionsvermögen dieser Elektrode vom Elektrodenpotential abhängig war. Der Effekt konnte durch Berechnung der reflektierten Lichtintensität mit Hilfe eines Rechenprogramms quantitativ beschrieben werden, wenn eine Änderung von Brechungsindex oder Schichtdicke der Elektrodenschicht mit dem Potential angenommen wurde. Als Ursache wird die Ladungsträgerverarmung in einer Randschicht der Zinndioxidelektrode vorgeschlagen.

Anhand der für galvanostatische Messungen abgeleiteten Formeln für zu erwartende Absorptionsänderungen wurde die Oxidation des Phenidons und der Leukobase des Malachitgrüns untersucht. Die Versuche mit Phenidon bestätigten die bisherigen Untersuchungen des Systems. Die Messungen mit der Leukobase des Malachitgrüns führten auf Reaktionsschritte, die auf Grund der Werte der festgestellten Geschwindigkeitskonstanten dem bisher in der Literatur beschriebenen Reaktionsschema vorgelagert sein müssen. Ihr Chemismus konnte noch nicht geklärt werden.

Inhaltsverzeichnis

A. Die IRS-Methode: Spektroskopie durch innere Reflexion	1
§1 Die Entwicklung der IRS-Methode	1
§2 Grundlagen der IRS-Methode	1
§3 Die Anwendung der IRS-Methode für elektrochemische Untersuchungen	2
B. Die Theorie der IRS-Methode	4
§1 Mathematische Beschreibung nach [4]	4
§2 Ergebnisse theoretischer Berechnungen: Durch einzelne Parameter verursachte Änderungen im Spektrum	6
a) Die Elektrodenschichtdicke h	6
b) Die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts	9
c) Der Einfallswinkel Θ	9
C. Der Aufbau der Meßanordnung	11
§1 Die IRS-Elektrode, optische Kennzeichen	11
a) Aufbau der IRS-Elektrode	11
b) Einfluß der Dispersion der verwendeten Gläser	12
§2 Die IRS-Elektrode, elektrische Kennzeichen	13
a) Kontaktierung der IRS-Elektrode	13
b) Isolierung und Abdichtung	13
§3 Die Meßzelle	14
a) Konstruktion der Zelle	14
b) Justierung der Zelle und Einbau im Spektrometer	15
§4 Registriervorrichtungen und Regelkreise	18
a) Registrierung der gemessenen Effekte	18
b) Elektrische Regelkreise für potentiostatische und für galvanostatische Versuche	18
D. Die elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften des als Elektrode verwendeten Zinndioxids	21
§1 Die elektrische Leitfähigkeit von Zinndioxidschichten	21
§2 Ladungsträger-Konzentration in den benutzten Zinndioxidschichten	22
§3 Die Potentialverteilung auf der Zinndioxidschicht - Elektrode	22

§4 Das elektrochemische Verhalten der Zinndioxid-elektrode	24
§5 Vergleich Zinndioxidschichtelektrode - Metallelektrode	27
E. Die optischen Eigenschaften der Zinndioxidschichten	28
§1 Der Absorptionsindex κ_s	28
§2 Schichtdickenbestimmung aus der bei Transmissionmessungen auftretenden Interferenzfigur	30
F. Optische Effekte bei der Verwendung der IRS-Zinndioxidschicht-Elektrode in Leitelektrolytlösungen	31
§1 Optisches Verhalten der Elektrode bei Potentialänderungen. Hinweise in der Literatur	31
§2 Irreversible Änderungen des Reflexionsvermögens bei Potentialänderungen	32
§3 Reversible Änderungen des Reflexionsvermögens bei Potentialänderungen	34
§4 Zusammenhang der reversiblen Änderung des Reflexionsvermögens mit den einzelnen Systemkomponenten und Parametern	36
a) Möglicher Einfluß einer Brechzahländerung in der Doppelschicht des Elektrolyten	36
b) Einfluß der Elektrolytzusammensetzung	38
c) Abhängigkeit des Effekts von der Größe der Potentialänderung	38
d) Zusammenhang mit der Polarisationsrichtung des Lichts	40
e) Zusammenfassung des Beobachtungsmaterials	40
§5 Qualitative Deutung des reversiblen Elektroden-effekts	41
§6 Berechnung einer dem Experiment angeglichenen Kurve der Reflexionsänderung	43
a) Die Voraussetzungen für die Berechnung	43
b) Der Einfluß der Systemparameter auf die berechneten Werte	43
c) Ergebnisse der Berechnung. Die Dispersion des Brechungsindex n_s	45
d) Einfluß einer Absorptionsindexänderung	49
e) Die Brechzahl als Funktion der Potentialänderung	50
§7 Der Einfluß der reversiblen Änderung des Reflexionsvermögens auf Messungen	50
§8 Vorschlag zur Deutung der Ursachen des Elektrodeneffekts	51

G. Theorie reaktionskinetischer Untersuchungen mit der IRS-Methode bei galvanostatischer Oxidation einer Ausgangssubstanz	54
§1 Voraussetzungen für die mathematische Behandlung	54
§2 Elektrochemische Oxidation mit nachgelagertem Gleichgewicht	54
§3 Elektrochemische Oxidation mit homogener Rückreaktion	57
§4 Grenzfälle der besprochenen Reaktionsschemata	59
§5 Nachweisgrenzen für die Reaktionsschemata	60
H. Untersuchung der Oxidation des Phenidons mit der IRS-Methode	61
§1 Die Absorption bei linear ansteigendem Potential. Irreversibler Effekt	61
§2 Das Phenidonradikal-Spektrum	63
§3 Versuche zur Kinetik der Phenidonoxidation	63
§4 Zusammenfassung	66
I. Die Oxidation der Leukobase des Malachitgrüns	67
§1 Das Spektrum des Malachitgrüns	67
§2 Kinetische Messungen in saurer wässriger Leitelektrolytlösung	69
§3 Kinetische Messungen in Äthanol/Wasser und Äthanol	72
§4 Zusammenfassung der Meßergebnisse. Vergleich mit den Ergebnissen in [34]	73
J. Anhang	76
§1 Chemikalien	76
§2 Zinndioxidschichten	76
§3 Potentialverlauf auf der Zinndioxidschicht-Elektrode. Herleitung in Anlehnung an [24]	76
§4 Rechenprogramm	78
§5 Verwendete Formelzeichen	85
§6 Literaturverzeichnis	87

A. Die IRS-Methode: Spektroskopie durch innere Reflexion

§1 Die Entwicklung der IRS-Methode

Durch Fahrenfort wurde 1961 eine neue Methode in die Spektroskopie des ultravioletten bis infraroten Wellenlängenbereichs eingeführt, von ihm "Attenuated Total Reflection" (ATR), abgeschwächte Totalreflexion benannt [1]. Mark und Pons [2] und Hansen, Kuwana und Osteryoung [3], [4] verwandten das Verfahren 1966 zum spektroskopischen Nachweis von Substanzen während ihrer elektrochemischen Erzeugung. In Angleichung an den Namen der schon bekannten normalen Reflexionsspektroskopie bezeichneten Pons, Mattson, Winstrom und Mark die Methode als "Internal Reflection Spectroscopy" (IRS) [5]; mit dem Begriff der Spektroskopie durch innere Reflexion wird das Verfahren etwas allgemeiner umschrieben als durch die ursprüngliche Bezeichnung "ATR", da Totalreflexion bei dieser Methode zwar sinnvoller Weise allgemein angewandt wird, aber keine notwendige Voraussetzung ist.

§2 Grundlagen der IRS-Methode

Fällt Licht von einer optisch dichteren Phase auf die Grenzfläche zu einer optisch dünneren ein, so wird ab dem Winkel der Totalreflexion Θ_T das gesamte Licht reflektiert, der gebrochene Strahl im zweiten Medium verschwindet. Der Winkel Θ_T läßt sich aus dem Brechungsgesetz berechnen:

$$\Theta_T = \arcsin(n_2/n_1) \quad (1)$$

Die genaue Rechnung für die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle zeigt, daß auch in diesem Fall Licht in Form einer quergedämpften entlang der Phasengrenze wandernden Welle, der sogenannten Stützwelle, in das zweite Medium eindringt. Als Eindringtiefe, definiert als die Strecke, bei der

die Intensität auf $1/e$ abgefallen ist, erhält man einen vom Einfallswinkel Θ abhängigen Wert, der für Θ_T maximal wird. Absorbiert die zweite Phase Licht bestimmter Frequenzen, so kann dieses Verhalten durch einen wellenlängenabhängigen komplexen Brechungsindex $\hat{n}_2 = n_2(1 + i\kappa_2)$ beschrieben werden. Alle für nichtabsorbierende Phasen abgeleiteten Formeln bleiben richtig, wenn man statt des reellen den komplexen Brechungsindex einsetzt und so zu absorbierenden Phasen übergeht. Betrachtet man jetzt die Energiebilanz zwischen einfallender und reflektierter Strahlung, so fehlt im Falle $\kappa_2 \neq 0$ ein Teil der Energie im reflektierten Licht: durch Absorption der Stützwelle im zweiten Medium wird die totale Reflexion des Lichts verhindert. Diesen Effekt benutzt man bei der Methode der inneren Reflexion, um Spektren der Substanz 2 aufzunehmen.

§3 Die Anwendung der IRS-Methode für elektrochemische Untersuchungen

Besonders charakteristisch für die IRS-Methode ist, daß die unmittelbar an die Phasengrenze anschließende Schicht von der Dicke der Eindringtiefe die durchstrahlte und damit für die Untersuchung erfaßte Substanz enthält; die Eindringtiefe kann der Größenordnung nach mit der benutzten Wellenlänge verglichen werden. Diese Eigenschaften lassen das IRS-Verfahren sehr geeignet erscheinen, um Substanzen während ihrer Erzeugung durch elektrochemische Vorgänge nachzuweisen: Wird das Medium 1 als Elektrode ausgebildet und besteht Medium 2 aus der untersuchten Elektrolytlösung, so wird im wesentlichen nur die unmittelbar vor der Elektrode befindliche Substanz spektroskopisch erfaßt und störende Absorptionseffekte durch das Lösungsmittel entfallen völlig. Wenngleich im infraroten Spektralgebiet die Möglichkeit besteht, massives leitendes Germanium oder Silizium gleichzeitig als Träger der Lichtreflexion und als Elektrode einzusetzen [2], [6], [7], [8], muß man im allgemeinen eine zusätzliche leitende Elektroden-schicht zwischen die Phase 1, in der das Licht reflektiert

wird, und die Phase 2, die untersucht werden soll, schalten. Phase 1 und die leitende Elektrodenschicht bilden dann zusammen die IRS-Elektrode. Im sichtbaren Wellenlängengebiet wird üblicher Weise eine mit einer halbleitenden Zinndioxschicht überzogene Glasplatte als IRS-Elektrode verwandt [4], [9], [12], Versuche mit dünnen Metallschichten wurden ebenfalls durchgeführt [5], [10]. In Abb.1 ist das auftretende optische System schematisch wiedergegeben; die Größenverhältnisse sind nicht maßstäblich aufzufassen! Eingezeichnet sind die die verwendeten Materialien beschreibenden Parameter n_G , reeller Brechungsindex der Glasplatte, $\hat{n}_S = n_S(1+ik_S)$, komplexer Brechungsindex der Elektrodenschicht und $\hat{n}_L = n_L(1+ik_L)$, komplexer Brechungsindex der untersuchten Lösung und der Einfallswinkel Θ_G . An der mit dem Pfeil markierten Stelle ist das Eindringen der elektromagnetischen Welle in die Lösung im Falle der Totalreflexion angedeutet.

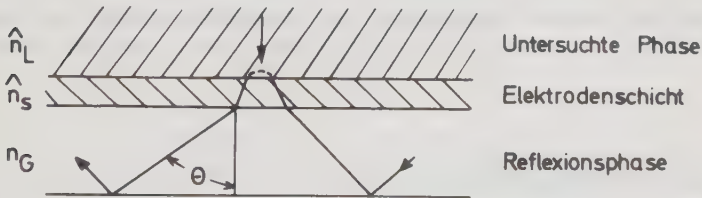


Abb.1 Schema des Aufbaus IRS-Elektrode - untersuchte Phase

B. Die Theorie der IRS-Methode

§1 Mathematische Beschreibung nach [4]

Für die quantitative mathematische Behandlung der IRS-Elektrode liegt das Problem des Lichtdurchgangs und der Reflexion an einem geschichteten und absorbierenden Medium vor. Das Aussehen des Spektrums wird durch das Zusammenwirken der optischen Daten der Elektrodenschicht, der Daten des Schichtträgers und der das an die Schicht grenzende untersuchte System beschreibenden optischen Größen beeinflusst. Zwei weitere wesentliche Parameter sind der Einfallswinkel und die Polarisationsrichtung des Lichts. Allgemein werden die optischen Eigenschaften eines Schichtensystems z.B. in [11] hergeleitet oder speziell für das auch in dieser Arbeit verwendete System IRS-Elektrode mit Zinndioxidschicht - Elektrolyt in [4].

Für die reflektierte Intensität des Lichtes R erhält man den Ausdruck

$$R = |r|^2 \quad (2)$$

mit dem Reflexionskoeffizienten

$$r = \frac{r_{GS} + r_{SL} \exp(2i\beta)}{1 + r_{GS} r_{SL} \exp(2i\beta)} \quad (3)$$

Der Reflexionskoeffizient des Gesamtsystems wird aus den Reflexionskoeffizienten r_{ij} ($i, j = G, S, L$) der einzelnen Phasengrenzen berechnet; diese ergeben sich je nach Polarisationsrichtung, für den elektrischen Feldvektor senkrecht zur Einfallsebene des Lichts aus

$$r_{ij} = \frac{\xi_i - \xi_j}{\xi_i + \xi_j} \quad (4)$$

und für den Fall der parallelen Polarisierung aus

$$r_{ij} = \frac{\xi_i \hat{n}_j^2 - \xi_j \hat{n}_i^2}{\xi_i \hat{n}_j^2 + \xi_j \hat{n}_i^2} \quad (5)$$

Die weiteren in den Formeln vorkommenden Größen bekommt man aus folgenden Beziehungen:

$$\beta = 2h\xi_S/\lambda \quad (6)$$

$$\xi_j = \hat{n}_j \cos \Theta_j = (\hat{n}_j^2 - n_G^2 \sin^2 \Theta_G)^{1/2} \quad (7)$$

$\hat{n}_j$ ist der komplexe Brechungsindex der j-ten Phase, Θ_j ein formal gebildeter (komplexer) Einfallswinkel in Phase j, Θ_G der Einfallswinkel in der ersten Phase, der Glasplatte der IRS-Elektrode. h gibt die Dicke der Elektrodenschicht an und λ die Vakuumwellenlänge. Für die Eindringtiefe des Lichts in die absorbierende Elektrolytphase erhält man unabhängig von der Beschaffenheit der Elektrodenschicht

$$d = 2/(4\pi \text{Im} \xi_L) \quad (8)$$

Die mit dem Spektrometer gemessene Absorption wird definiert als

$$A = \log(1/R) \quad (9)$$

Hält man die Bedingungen $\kappa_S, \kappa_L \ll 1$ für die Absorptionskoeffizienten und $hn_S/\lambda \leq 4$ für die Schichtdicke und den Brechungsindex der Elektrodenschicht ein, und erzeugt nur soviel absorbierende Substanz, daß sich der Brechungsindex der Lösung vor der Elektrode nicht ändert, so kann man, wie in [4] gezeigt wird, eine dem Lambert-Beerschen Gesetz gleichende Formel

$$A = ab_{\text{eff}} C \quad (10)$$

herleiten. a ist der molare Extinktionskoeffizient, C die Konzentration der absorbierenden Substanz in der Lösungsschicht vor der Elektrode von der Dicke der Eindringtiefe. Die effektive Schichtdicke b_{eff} hängt mit der Eindringtiefe zusammen:

$$b_{\text{eff}} = d \frac{n_L}{n_G \cos \theta_G} F(T) \quad (11)$$

Die Funktion $F(T)$ berechnet sich in ähnlicher Weise wie die reflektierte Intensität R aus den Transmissionskoeffizienten der einzelnen Phasengrenzen und hat für beide Polarisationsrichtungen etwas verschiedene Gestalt; sie gibt den Quotienten aus den über die Zeit gemittelten Quadraten der elektrischen Feldstärken des einfallenden Lichts und des Lichts an der Grenzfläche Zinndioxidschicht - Elektrolyt an. Für die angegebenen Bedingungen hängt b_{eff} nur von der Wellenlänge ab, so daß gilt:

$$A \propto C \quad (12)$$

d.h. die Absorption ist ein Maß für die Konzentration der absorbierenden Substanz vor der Elektrodenoberfläche.

§2 Ergebnisse theoretischer Berechnungen:

Durch einzelne Parameter verursachte Änderungen im Spektrum

a) Die Elektrodenschichtdicke h

Ein in normaler IRS-Technik, d.h. ohne Elektrodenschicht aufgenommenes Spektrum stimmt weitgehend mit dem entsprechenden Transmissionsspektrum überein [1]. Im Gegensatz dazu kann das mit einem beschichteten IRS-Glas gemessene Spektrum sehr stark sowohl vom Transmissionsspektrum als auch vom gewöhnlichen IRS-Spektrum abweichen [12]. Bei Annahme eines konstanten Brechungsindex n_S der Elektrodenschicht werden die Abweichungen

in der Form des Spektrums vor allem durch die Schichtdicke h bestimmt. Um den Einfluß von h zu veranschaulichen, wurden die in Abb.2 gezeigten Spektren mit den in der Abbildung angegebenen optischen Daten berechnet. Die Absorptionsänderung würde beobachtet werden bei einer wellenlängenunabhängigen Änderung von $\kappa_L = 0$ auf $\kappa_L = 2,5 \cdot 10^{-5}$. Parameter dieser Darstellung ist die Schichtdicke h . Die Kurven stellen ein Maß für die Empfindlichkeit der einzelnen Schichtdicken abhängig von der Wellenlänge dar. Es ist klar ersichtlich, daß nur Elektrodenschichtdicken von 100nm oder darunter transmissionsähnliche Spektren ergeben. Schichten so geringer Dicke sind jedoch wegen ihres hohen elektrischen Widerstands als Elektrode ungeeignet.

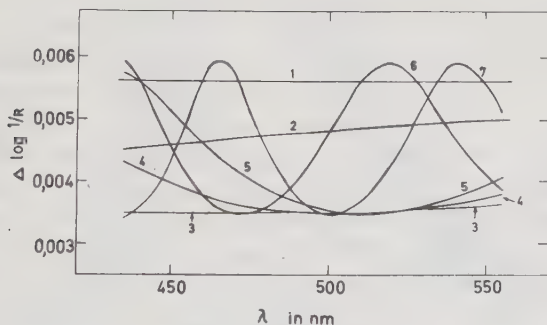


Abb.2 Berechnete Kurven der Absorptionsänderung bei Änderung des Absorptionsindex der Lösung von $\kappa_L = 0$ auf $\kappa_L = 2,5 \cdot 10^{-5}$

$$\Theta = 64,71^\circ; \quad E_{\parallel}; \quad n_S = 1,88; \quad \kappa_S = 0,0035;$$

Schichtdicke h : 1. 0nm; 2. 50nm; 3. 100nm; 4. 300nm; 5. 500nm; 6. 1000nm; 7. 1250nm

Die starken Verzerrungen im Spektrum mit Schichten mit über 1000nm Dicke lassen Schlüsse von einem Maximum im IRS-Spektrum auf ein Maximum der Absorption im Transmissionsspektrum nicht mehr ohne weiteres zu, der Zusammenhang muß durch umfangreiche Rechenarbeit hergestellt werden (Abb.3). Dicke Schichten eignen sich daher wenig zur Aufnahme von Spektren, wohl aber entsprechend Gleichung (12) zur Verfolgung kinetischer Vorgänge, d.h. zur Beobachtung der zeitlichen Abhän-

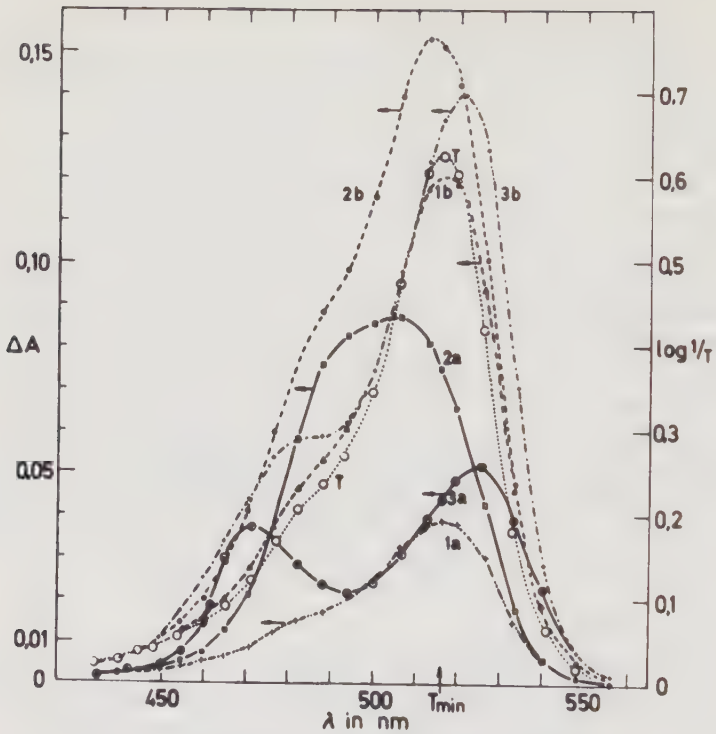


Abb.3 Transmissionsspektrum von Eosin-Y, Kurve T und daraus berechnete IRS-Spektren
Kurve a: $\underline{E}_\perp$; Kurve b: $\underline{E}_\parallel$
Elektrodenschichtdicken: 1. 100nm;
2. 750nm; 3. 1250nm

gigkeit von Absorptionsänderungen; mit einem Maximum der Absorption im IRS-Spektrum an einer Stelle mit in Transmission verhältnismäßig schwacher Absorption erhält man auch in diesen Gebieten des Spektrums meßbare Absorptionsänderungen bei der Versuchsdurchführung.

Die bei dieser Arbeit verwandten IRS-Elektroden besitzen Schichtdicken in der Größenordnung von 250nm. Sie vereinigen den Vorteil der dünnen Schichten, die Ähnlichkeit eines damit aufgenommenen Spektrums mit einem normalen IRS- oder Transmissionsspektrum mit dem der dicken Schichten, dem geringen elektrischen Widerstand.

b) Die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts

Nimmt der Absorptionskoeffizient in der Grenzschicht an der Elektrode um einen gewissen Faktor zu oder ab, so ist die dadurch verursachte Änderung in der Intensität des reflektierten Lichts - wie aus der Theorie hervorgeht - nicht unabhängig von der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts. Vielmehr zeigt eine Berechnung der reflektierten Intensität für beide Polarisationsrichtungen, daß die Änderung der Intensität dann, wenn der elektrische Vektor des Lichts parallel zur Einfallsebene schwingt, wesentlich größer ist als bei zur Einfallsebene senkrechter Schwingungsrichtung des Feldvektors, Abb.3. Bis jetzt veröffentlichte Messungen wurden immer mit unpolarisiertem Licht vorgenommen, was ebenfalls eine Einbuße an Intensitätsänderung mit sich bringt.

c) Der Einfallswinkel Θ

Aus Abb.4 gehen noch einmal die bisherigen Beobachtungen über den Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Polarisationsrichtung und der Größe der Absorptionsänderung hervor, wenn der Absorptionsindex von $K_L = 0$ auf $K_L = 2,5 \cdot 10^{-5}$ erhöht wird. Überdies wird die Wirkung des Einfallswinkels dargestellt: Für Einfallswinkel kleiner als der Winkel der Totalreflexion Θ_T tritt nur eine sehr geringe Änderung der Absorption auf, die Einzeichnung in das Diagramm ist bei dem hier gewählten Maßstab nur für die Schicht der Dicke $h = 100\text{nm}$ möglich. Beim Winkel Θ_T beobachtet man den maximalen Effekt. Mit Zunahme des Winkels sinkt die Größe der

Absorptionsänderung schnell wieder auf kleine Werte.

Neben der Auswahl einer geeigneten Elektrodenschichtdicke und der Verwendung polarisierten Lichts ist es daher zum Erreichen optimaler Meßeffekte nötig, den Einfallswinkel entsprechend den verwendeten Glassorten und Lösungen möglichst gut dem Winkel der Totalreflexion anzugleichen.

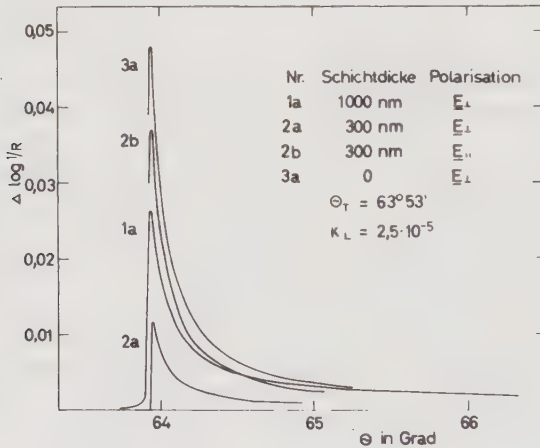


Abb.4 Berechnete Kurven der Absorptionsänderung bei Änderung des Absorptionsindex der Lösung von $\kappa_L = 0$ auf $\kappa_L = 2,5 \cdot 10^{-5}$ bei $\lambda = 575 \text{ nm}$ als Funktion des Einfallswinkels Θ_G
 $n_S = 1,88$; $\kappa_S = 0,0035$

C. Der Aufbau der Meßanordnung

§1 Die IRS-Elektrode, optische Kennzeichen

a) Aufbau der IRS-Elektrode

Die vorliegenden Untersuchungen wurden mit einer in ihrem optischen Teil dem in [4], [13] beschriebenen Aufbau ähnlichen Meßanordnung durchgeführt, Abb.5. Die IRS-Elektrode besteht aus einer mit Zinndioxid 2 einseitig beschichteten Glasplatte 1. Das Licht fällt durch ein aufgesetztes Glasprisma 4 in die Glasplatte und tritt durch ein gleiches Prisma 3 wieder aus. Den optischen Kontakt zwischen Prisma und Glasplatte stellt ein Film von Immersionsflüssigkeit, Cedernöl mit $n_D = 1,515$ her. Der in Abb.5 mit α benannte Winkel bezeichnet die Lage der IRS-Einheit zum Hauptstrahlengang im Spektrometer. θ ist der Einfallswinkel des Lichts auf die Grenzfläche Glas - Zinndioxidschicht.

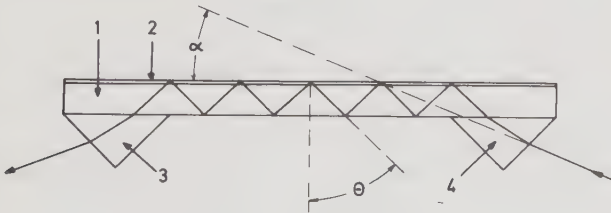


Abb.5 Strahlengang in der IRS-Elektrode
1. Reflexionsplatte; 2. Elektrodenschicht;
3. Austrittsprisma; 4. Eintrittsprisma
 α Winkel zwischen der IRS-Einheit und dem Strahlengang des Spektrometers
 θ Einfallswinkel auf die Grenzfläche zwischen Reflexionsplatte und Elektrodenschicht

b) Einfluß der Dispersion der verwendeten Gläser

Mit dem Brechungsindex der Glasprismen n_P und dem des IRS-Glases n_G kann bei vorgegebenem Winkel α der Winkel Θ berechnet werden. Man erhält unter der Voraussetzung, daß weder Prismenglas noch IRS-Glas noch die verwendete Immersionsflüssigkeit absorbieren, für den Einfallswinkel

$$\Theta = \arcsin\left(\frac{n_P}{n_G} \sin(\pi/4 + \beta)\right) \quad (13)$$

$$\sin\beta = \sin(\pi/4 - \alpha)/n_P$$

Wegen der Dispersion der Gläser variiert der Einfallswinkel leicht mit der Wellenlänge, wenn der Winkel α ungeändert gelassen wird. In Abb.6 ist in Kurve 1 $\Theta(\lambda)$ für $\alpha = 18,1^\circ$ dargestellt und in Kurve 2 der Apparatwinkel α , der für einen konstanten Einfallswinkel $\Theta = 65^\circ$ eingestellt werden müßte. Zur Berechnung der Abb.6 und für alle weiteren damit zusammenhängenden Rechnungen wurde die Wellenlängenabhängigkeit der Brechungsindizes der verwendeten Prismen und IRS-Gläser Tabellen [31], [32] entnommen.

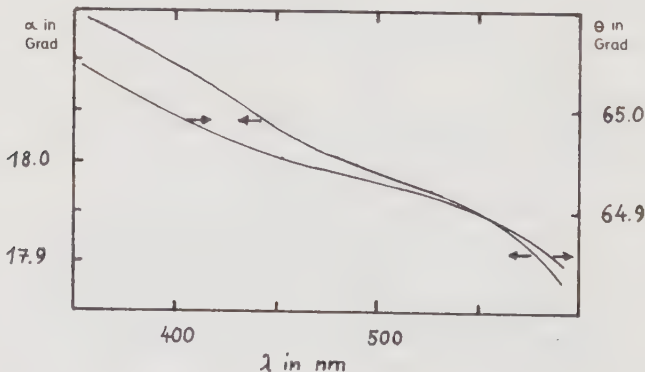


Abb.6 Einfluß der Dispersion der verwendeten Gläser
 Kurve 1: $\Theta = \Theta(\lambda)$ für $\alpha = 18,1^\circ$
 Kurve 2: $\alpha = \alpha(\lambda)$ für $\Theta = 65^\circ$

§2 Die IRS-Elektrode, elektrische Kennzeichen

a) Kontaktierung der IRS-Elektrode

Um die Zinndioxidschicht als Elektrode verwenden zu können, muß sie in guten elektrischen Kontakt mit dem benutzten Stromkreis gebracht werden. In [4] versuchte man dies durch Aufstreichen leitender Silberfarbe zu verwirklichen; das Verfahren führt aber nach Aussage der Autoren nur zu schlecht reproduzierbaren Ergebnissen. In [12] wurde die Kontaktierung durch Aufpressen entsprechend geformter Metallstücke (aus Silber) vorgenommen. Bei der vorliegenden Untersuchung erwiesen sich Druckkontakte jedoch als nicht sehr zweckmäßig, da die Übergangswiderstände stark vom jeweiligen Druck abhängen. Sehr gute Reproduzierbarkeit und sehr geringe Übergangswiderstände erhält man mit Silberkontakten, die im Vakuum von etwa 10^{-5} Torr aufgedampft werden. Um lötbare Verbindungen mit dem äußeren Stromkreis zu bekommen, wurde folgendermaßen verfahren: Zuerst wird ein dünnes Kupferblech entlang der Schmalseite des IRS-Glases mit Uhu-plus auf die Zinndioxidschicht geklebt, Abb.7a. Das unter dem Kupferblech hervorquellende und beim Härten in der Hitze verlaufende Uhu-plus schafft einen verhältnismäßig stetigen Übergang von der Zinndioxidschicht zur Oberfläche des Kupferstreifens, Abb.7b. Anschließend werden die Silberkontaktstreifen entsprechend Abb.7a auf das Zinndioxid und das Kupferblech im Vakuum aufgedampft. Das vorstehende Ende des Kupferblechs kann schließlich mit der Stromzuführung verlötet werden.

b) Isolierung und Abdichtung

Um zu verhindern, daß die Silberkontaktstreifen mit der Elektrolytlösung in Berührung kommen, werden sie bis etwa 0,5mm über den Rand hinaus mit einer dünnen Schicht flüssigen Silikonkautschuks (SK2 der Firma Wacker Chemie) isoliert, Abb.7c. Der sich nach kurzer Zeit verfestigende Silikon-

kautschuk dient gleichzeitig der dichten Anpassung der IRS-Elektrode an die elektrolytische Zelle und zur Abdichtung der Zelle selbst.

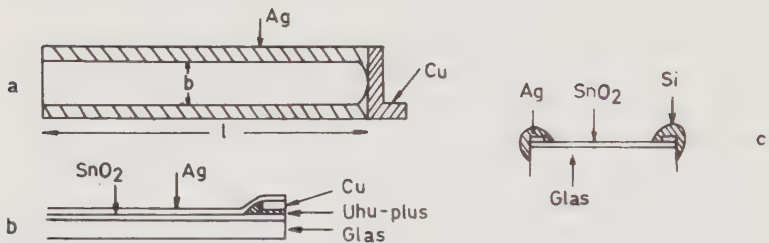


Abb.7 Kontaktierung der IRS-Elektrode
a: Aufsicht; b: Seitenansicht, Längsseite;
c: Seitenansicht, Schmalseite
Ag: aufgedampfte Silberkontakte; Cu: Kupferblech;
SnO₂: Elektrodenschicht; Si: Silikonkautschuk

§3 Die Meßzelle

a) Konstruktion der Zelle

Die Meßzelle besteht aus Teflon. Sie ist, wie aus Abb.8 zu ersehen, im zusammengebauten Zustand vollständig abgeschlossen. Das in ihr enthaltene Flüssigkeitsvolumen beträgt bei einer Länge von 5,5cm, einer Höhe von 0,8cm und bei 0,9cm Tiefe 3,96cm³. In Abb.8 ist mit 1 die Zelle und der aufschraubbare Deckel bezeichnet. Die IRS-Elektrode 2 schließt die verbleibende offene Seite ab. Die Gegenelektrode 3 besteht aus einem Platinblech von 4,4cm² Fläche und befindet sich an der Rückseite der Zelle. Die Stromzuführung erfolgt über einen ange-

schweißen Platindraht. Durch die Öffnung 5 im Deckel der Zelle wird die Kapillare einer Elektrolytbrücke eingeführt, deren anderes Ende mit der Bezugselektrode verbunden ist. Durch mit Silikonkautschuk eingekittete Glasrohre 4 kann die Zelle blasenfrei gefüllt bzw. wieder entleert werden.

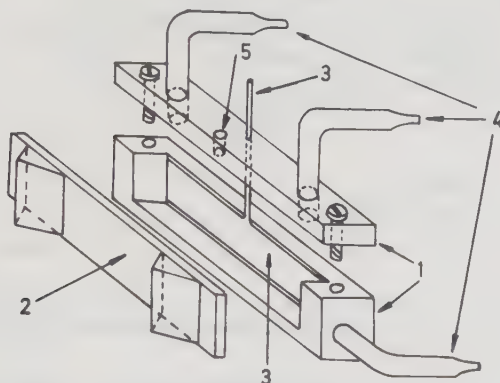


Abb.8 Aufbau der Meßzelle
1. Zelle mit Deckel; 2. IRS-Elektrode;
3. Platingegenelektrode; 4. Füllrohre;
5. Öffnung für die Bezugselektrode

b) Justierung der Zelle und Einbau im Spektrometer

Die Zelle ist in einer Justiervorrichtung befestigt, so daß sie durch eine Stellschraube immer wieder in eine vorher festgelegte Lage gebracht werden kann. Diese Justiervorrichtung ermöglicht es, die Lage des Einfallsprismas entsprechend der Dicke der IRS-Elektrode so einzustellen, daß auch bei Änderungen des Einfallswinkels der Strahl aus dem Monochromator immer die Mitte der einen Seitenfläche des Prismas trifft, d.h. daß die Drehachse der Zelle in der Seitenfläche des Eintrittsprismas liegt. Durch Vergrößern oder Verkleinern des Abstands beider Prismen kann die Anzahl der Reflexionen im IRS-Glas

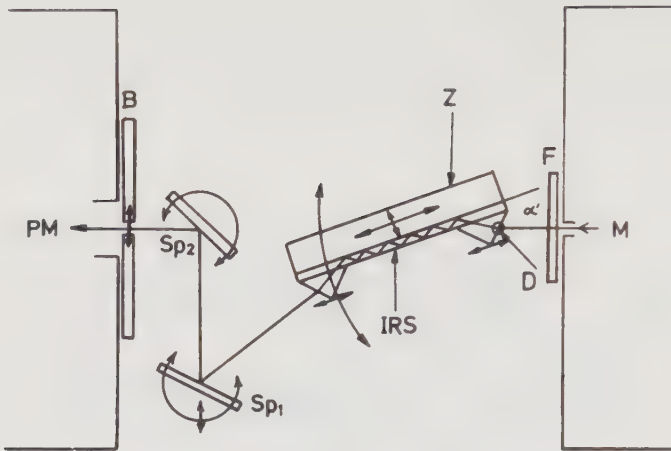


Abb.9 IRS-Zelle im Strahlengang des Spektrometers

bei einem bestimmten Winkel α festgelegt werden. Die einzelnen Verstellmöglichkeiten sind in der schematischen Darstellung des Strahlengangs, Abb.9 durch Pfeile markiert. Das Licht tritt aus dem Monochromator M durch ein Polarisationsfilter F und trifft in der senkrecht auf der Bildebene stehenden Drehachse D der Zelle auf das Eintrittsprisma. Durch Drehung um D variiert man den Winkel α und damit auch den Einfallswinkel Θ (Formel (13)). Nach Durchlaufen der IRS-Elektrode IRS tritt das Licht durch Prisma 2 wieder aus und kommt nach Reflexion an den Oberflächenspiegeln Sp1 und Sp2 in den Photomultiplier PM. Durch eine verschiebbare Blende B kann der Multiplier vor Lichteinfall geschützt werden. Abb.10 zeigt die an ihrer Justier Vorrichtung befestigte Zelle und die Kalomel-Bezugselektrode. Die Winkelskala erlaubt die Einstellung von α mit Hilfe eines Nonius in Schritten von $0,1^\circ$. Die gesamte IRS-Vorrichtung befindet sich in einem lichtdichten Kasten, der gleichzeitig als elektrische Abschirmung dient. Außen sind die Justier Vorrichtungen für die Spiegel 1 und 2 sowie für die Einstellung des Winkels α angebracht. Weiter sind daran

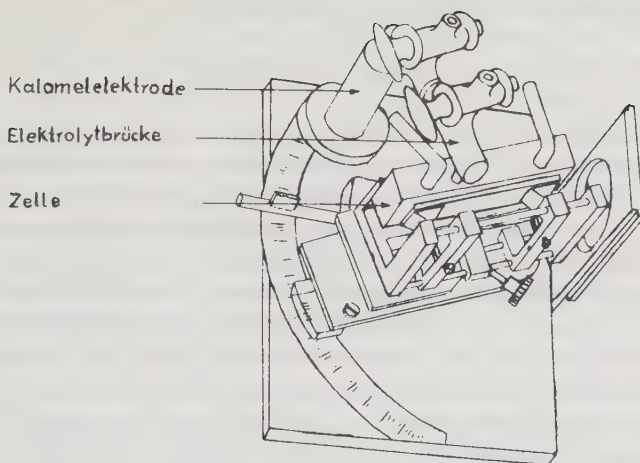


Abb.10 Die IRS-Zelle mit Bezugselektrode und Justiervorrichtung

das Vorratsgefäß und die Auslaßhähne für die zu untersuchende Lösung befestigt und über PVC-Schläuche mit der Zelle verbunden. So ist es möglich, während einer Messung Lösungen zu wechseln, ohne die Hochspannung für den Multiplier abschalten zu müssen und die Zelle aus ihrer Halterung zu entfernen, oder es kann mit strömender Lösung gemessen werden. Weiter ist dafür gesorgt, daß die Lösung unter Stickstoff eingefüllt werden kann, ohne mit Luftsauerstoff in Berührung zu kommen. Die gesamte Anlage wurde an Stelle der Küvettenhaltevorrichtung des Spektralphotometers PMQ II von Zeiss zwischen dessen Monochromator und das Photomultipliergehäuse eingefügt.

§4 Registriervorrichtungen und Regelkreise

a) Registrierung der gemessenen Effekte

Änderungen in der Lichtintensität können auf verschiedene Weise aufgenommen werden. Der Verstärker des Spektralphotometers gestattet neben der direkten Ablesung die Registrierung und gleichzeitig weitere Verstärkung der Signale durch einen angeschlossenen Schreiber. Die durch die Dämpfung des Verstärkers und des Schreibers Graphispot, Firma Sefram, Paris, verursachte Einstellzeit von etwa 1,5sec begrenzt die sinnvoll zu registrierende Geschwindigkeit von Änderungen stark. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den Photostrom des Multipliers durch einen von ihm erzeugten Spannungsabfall direkt unter Umgehung des Photometerverstärkers zu messen und oszillographisch aufzunehmen. Neben dem Photomultiplier 1P28 des Zeiss-Gerätes wurde dazu ein Multiplier 56TVP mit Verstärker verwendet. Diese Teile wurden von Herrn Dipl. Phys. K. H. Pauli zur Verfügung gestellt. Als Oszillograph diente das Modell 535A von Tektronix mit den Einschüben 53/54C und 1A7A. Die mögliche Registriergeschwindigkeit wird durch das Rauschen des Multipliers, das z.B. durch Einschränkung der Bandbreite des Oszillographenverstärkers in gewünschtem Maß unterdrückt werden kann, vorgegeben. Da die Meßeffekte im allgemeinen nur sehr kleine Änderungen der Lichtintensität darstellen, müssen sie sehr verstärkt werden; die Bandbreite muß entsprechend soweit beschnitten werden, daß die oszillographische Registriergeschwindigkeit nur unerheblich größer ist als die des Schreibers.

b) Elektrische Regelkreise für potentiostatische und für galvanostatische Versuche

Die Messungen wurden sowohl unter potentiostatischen als auch unter galvanostatischen Bedingungen ausgeführt. In jedem Fall wird das Elektrodenpotential in Bezug auf eine gesättigte

Kalomelelektrode festgestellt. Die Kalomelelektrode ist durch eine in der Mitte mit einer teilweise verschmolzenen Glasfritte abgeteilte Elektrolytbrücke mit der Zelle verbunden, Abb.10. Gemessen wird das Potential mit einem Knick-Verstärker und - wenn notwendig - über diesen mit einem Schreiber aufgezeichnet. Bei potentiostatischen Versuchen wird ein Wenking-Potentiostat in der üblichen Schaltung verwendet. Meistens wurde das Potential von einem bestimmten Wert E_1 auf einen anderen E_2 geschaltet und dann wieder auf den Ausgangswert. In Abb.11 ist das Blockschaltbild der potentiostatischen Versuchsanordnung dargestellt.

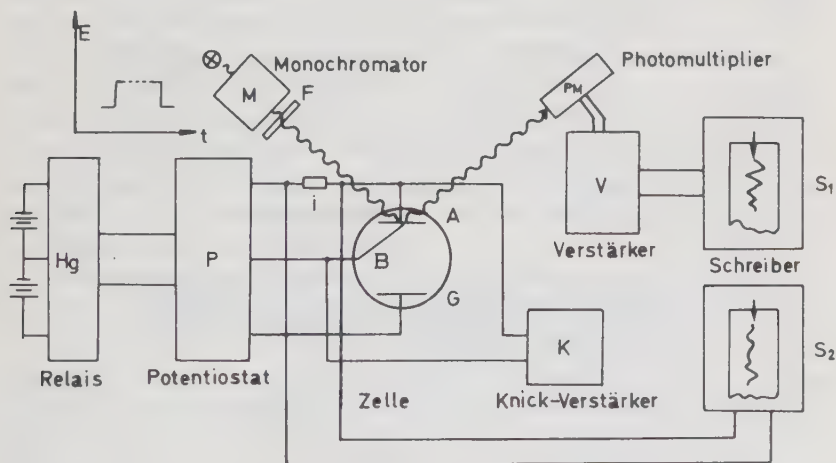


Abb.11 Blockschaltbild der potentiostatischen Anordnung
A: Zinndioxid-Arbeits-elektrode; B: Kalomel-Bezugselektrode; G: Platin-Gegenelektrode;
F: Polarisationsfilter

Die Stromstabilisierung bei galvanostatischen Experimenten kann mit einem Transistor erreicht werden, wenn er in der in Abb.12 angegebenen Weise geschaltet ist. Mit der Widerstandsdekade R wird der Strom durch den Transistor T entsprechend den Spannungen U_1 und U_2 bei nicht zu hohem Zellwiderstand festgelegt. Mit dem Transistor BDY15C, mit $U_1 = 4V$ und

$U_2 = 2V$ erreicht man mit den bei den Experimenten vorkommenden Strömen und Zellwiderständen eine Stromstabilisierung besser als 1‰. Der optische Teil des Schaltbildes Abb.12 muß entsprechend Abb.11 durch Lichtquelle, Monochromator und Polarisationsfilter ergänzt werden.

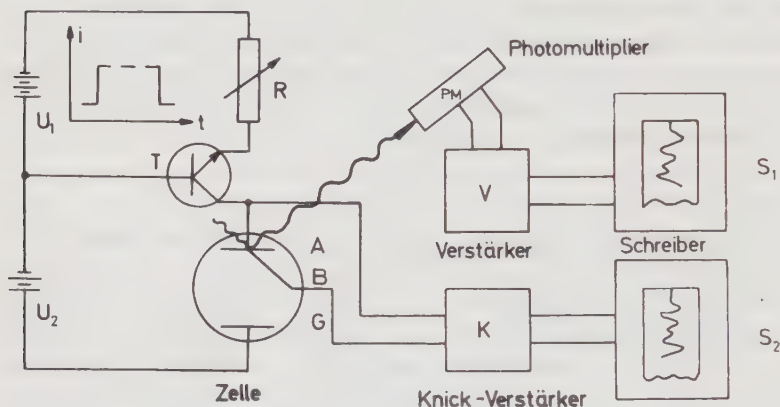


Abb.12 Blockschaltbild der galvanostatischen Anordnung
A: Arbeitselektrode; B: Bezugselektrode;
G: Gegenelektrode; T: Transistor BDY15C;
R: Widerstandsdekade

D. Die elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften des als Elektrode verwendeten Zinndioxids

§1 Die elektrische Leitfähigkeit von Zinndioxidschichten

Das Zinndioxid ist ein Halbleiter mit n-Leitung und einem Bandabstand von 4eV [15], [14], die hohe Leitfähigkeit wird durch Dotierung mit Antimon hervorgerufen [15], [16], [17], [18]. Um die spezifische Leitfähigkeit der Zinndioxidschicht zu messen, wurden auf die IRS-Gläser auf gegenüberliegenden Seiten Silberkontaktstreifen aufgedampft. Zwischen beiden Kontaktstreifen wurde der Widerstand mit einer Meßbrücke TF 2700 von Marconi Instruments LTD gemessen. Die aus den geometrischen Abmessungen der Zinndioxidschicht zwischen den Silberkontakten berechnete spezifische Leitfähigkeit liegt für die hier benutzten Schichten im Durchschnitt bei $\sigma = 400 \text{ }^{-1}\text{cm}^{-1}$. In Tabelle 1 sind zum Vergleich die Leitfähigkeiten der verschiedenen in Publikationen über das IRS-Verfahren verwendeten Materialien zusammengestellt.

Tabelle 1 Leitfähigkeit verschiedener bei IRS-Versuchen verwendeter Materialien

Material	Literaturstelle	σ in $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
SnO ₂		400
SnO ₂	[18]	1700
SnO ₂	[4]	400
SnO ₂ (rein)	[16]	30
SnO ₂ (max. dot.)	[16]	1250
Ge	[2]	1
Pd-Film	[5]	0,04
"Metall"-Film	[10]	14300
kompaktes Ag	[19]	670000
1M KCl, 25°C	[20]	0,112

§2 Ladungsträger-Konzentration in den benutzten Zinndioxidschichten

Durch die Formel

$$n^{\circ} = G/(\mu e) \quad (14)$$

läßt sich die Ladungsträgerkonzentration n° feststellen, wenn die Beweglichkeit μ der Ladungsträger im Zinndioxid bekannt ist. Mit dem Wert $\mu \approx 20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ für die Beweglichkeit [21] erhält man für das hier verwendete Material eine Ladungsträgerkonzentration von $n^{\circ} = 1,25 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Im Falle so großer Konzentrationen ist die Ladungsträgerkonzentration gleich der Donatorkonzentration [33], hier der Antimon-Konzentration. Das Zinndioxid enthält daher ungefähr 10 Vol-% Antimon.

§3 Die Potentialverteilung auf der Zinndioxidschicht - Elektrode

Gegenüber Metallen besitzt das hier verwendete Zinndioxid einen um etwa drei Größenordnungen höheren spezifischen Widerstand. Bei der Verwendung als Elektrode müssen daraus sich ergebende Komplikationen untersucht und eventuell berücksichtigt werden [23]: Der nicht vernachlässigbar kleine Widerstand und die seitlich der Elektrodenfläche vorgenommene Stromzuführung bewirken, daß die Zinndioxidschicht-Elektrode im Gegensatz zur Metallelektrode keine Äquipotentialfläche darstellt. Ein im äußeren Kreis gemessener Strom ist daher immer eine integrale Größe, er wird nicht durch ein bestimmtes Elektrodenpotential, sondern durch einen gewissen Potentialbereich hervorgerufen.

Zur Bestimmung der Potentialabweichungen kann man die sogenannte Telegrafengleichung mit entsprechenden Randbedingungen

für die Frequenz $\omega = 0$ lösen. Übersichtlicher ist der in [24] beschrittene Weg; zur Lösung der Differentialgleichungen müssen dabei die hier vorliegenden geometrischen Gegebenheiten berücksichtigt werden. Der Versuchsanordnung entsprechend, soll die Zelle aus zwei sich im Abstand q planparallel gegenüberstehenden Elektroden - die eine aus Metall, die andere aus Zinndioxid der Dicke h - bestehen. Beide Elektroden haben die Höhe b und die Länge l . Die Zinndioxidelektrode habe an beiden Seiten, d.h. an den Stellen $y = 0$ und $y = b$ Stromzuführungen. Dann erhält man, wie im Anhang gezeigt wird, für die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden an der Stelle y

$$\Delta V = \frac{I_c \xi_g}{4hl\gamma \sinh(\frac{\gamma b}{2})} \cdot \cosh(\gamma(y-b/2)) \quad (15)$$

oder mit dem Ausdruck ΔV^0 für die Potentialdifferenz bei $y = 0$ und $y = b$

$$\begin{aligned} \Delta V &= \Delta V^0 \cosh^{-1}(\gamma b/2) \cdot \cosh(\gamma(y-b/2)) \\ \gamma^2 &= \xi_g / (qh\xi_e) \end{aligned} \quad (16)$$

In den Formeln bedeutet I_c den Strom im äußeren Kreis, ξ_g den spezifischen Widerstand der Zinndioxidelektrode und ξ_e den spezifischen Widerstand des Elektrolyten. Schließlich erhält man die Potentialverteilung längs der Oberfläche der Zinndioxidelektrode, bezogen auf ein vorgegebenes Potential, z.B. das der Kalomelelektrode mit der Formel

$$V_g = \Delta V^0 - \Delta V + V_o \quad (17)$$

V_o ist dann das Potential des Rands der Elektrode gemessen gegen die verwendete Bezugslektrode. Wichtig für die Tauglichkeit der Elektrode ist nicht der Potentialverlauf auf der Elektrodenoberfläche im einzelnen, sondern die auftretenden

maximalen Potentialdifferenzen zeigen, ob überhaupt mit einem näherungsweise gleichmäßigen Potential auf der Elektrodenoberfläche gerechnet werden darf. Zur Entscheidung dieser Frage muß man die Potentialdifferenz $|V_g - V_{g,min}| = \Delta\Delta V$ zwischen dem Potential des Elektrodenrands und dem auftretenden Potentialminimum untersuchen. Das Potentialminimum der Elektrode erhält man für

$$0 = \partial V_g / \partial y = -\partial \Delta V / \partial y = \text{const} \cdot \sinh(\chi(y_{\min} - b/2)) \quad (18)$$

Die Gleichung wird durch $y_{\min} = b/2$ erfüllt, das Minimum liegt in der Mitte der Elektrode. Damit ergibt sich

$$\Delta\Delta V = I_c \rho_g (4hl\chi)^{-1} \sinh^{-1}(\chi b/2) \cdot (\cosh(\chi b/2) - 1) \quad (19)$$

Mit den Maßen der hier benutzten Zelle $q = 1\text{cm}$, $b = 0,7\text{cm}$, $l = 5\text{cm}$, einem Widerstand der Zinndioxidschicht von $\rho_g/h = 100\Omega$ und einer spezifischen Leitfähigkeit des Elektrolyten von $0,1\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ für 1M NaClO_4 findet man

$$\Delta\Delta V \approx 0,8\Omega \cdot I_c \quad (20)$$

Die bei den Versuchen vorkommende maximale Stromstärke war $0,5\text{mA}$. Die Potentialabweichung von etwa $0,5\text{mV}$ kann bei den diesen Strömen entsprechenden Potentialen der Größenordnung 1V gegen die gesättigte Kalomelelektrode vollkommen vernachlässigt werden.

§4 Das elektrochemische Verhalten der Zinndioxidelektrode

Das elektrochemische Verhalten der Zinndioxidelektrode wurde in mehreren Arbeiten untersucht [12], [17], [18]. Die etwas abweichenden Ergebnisse der verschiedenen Autoren erklären sich vielleicht daraus, daß durchweg handelsübliche Zinndioxidschichten verwandt wurden und die in ihrer genauen Zusammensetzung nicht bekannten großen Dotierungsbeimengungen

bei verschiedenen Herstellern differieren können. Die für mehrere Leitelektrolyte aufgenommenen Strom-Spannungskurven sind für die Änderungsgeschwindigkeit $v = 0,2\text{V/min}$ des Potentials in Abb.13 dargestellt. Das Potential bezieht sich auf die gesättigte Kalomelelektrode.

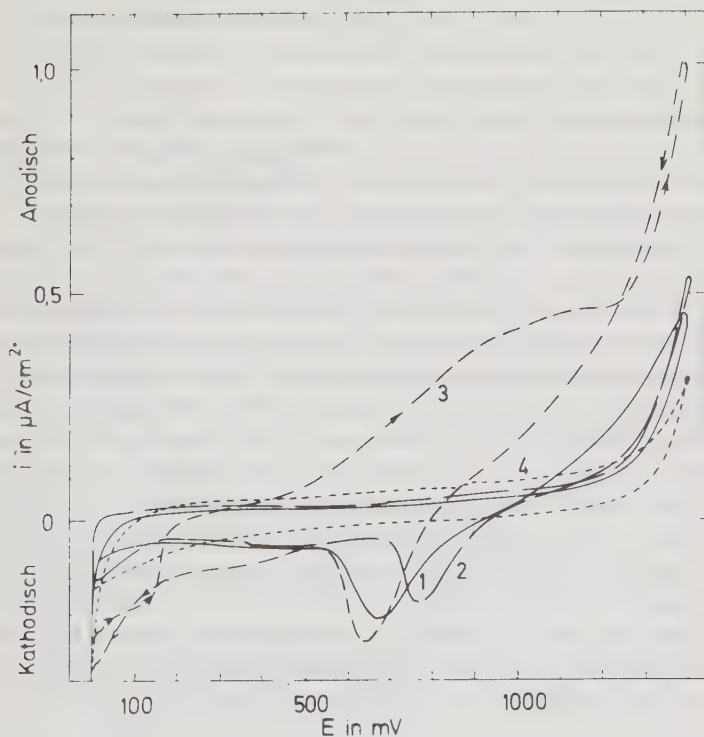


Abb.13 Die Zinndioxiodelektrode in verschiedenen
Leitelektrolyten
Bezugselektrode: gesättigte Kalomelelektrode
Potentialänderungsgeschwindigkeit $0,2\text{V/min}$
1. ——— 1M NaClO_4 ; 2. ——— 1M NaCl ;
3. - - - 1M KNO_3 ; 4. - - - - 1M HCl

Für die Elektrolyten 1M NaClO_4 (Kurve 1), 1M NaCl (Kurve 2) und 1M KNO_3 (Kurve 3), alle in wässriger Lösung, treten kathodische Strommaxima auf. In Übereinstimmung mit [18] verschiebt sich die Lage des Maximums mit der Änderungsgeschwindigkeit v der angelegten Spannung. Mit 1M NaClO_4 liegt das Maximum mit $v = 0,8\text{V/min}$ bei 590mV gegen die gesättigte Kalomelelektrode, bei 610mV mit $v = 0,4\text{V/min}$ und bei 680mV mit $v = 0,2\text{V/min}$. Die Ausprägung des Maximums nimmt mit abnehmender Änderungsgeschwindigkeit zu [18], erreicht jedoch bei $0,2\text{V/min}$ den größten Wert. Die Potentiale, bei denen die Maxima auftreten, sind gegenüber den in [18] beobachteten um 400mV verschoben, so daß man annehmen kann, daß etwa vorhandene anodische Strommaxima zum Teil in den Bereich der Stromspannungskurve fallen, in dem die Zersetzung des Leitelektrolyten beginnt. Ebenso scheint der anodische Vorgang über einen größeren Potentialbereich abzulaufen, das Maximum wird dadurch abgeflacht (siehe z.B. auch Abb.4 in [18]). Völlig abweichend von [18] treten in 1M HCl , Kurve 4 in Abb.13, keinerlei Strommaxima auf. In [18] wird das Auftreten von Strommaxima der Oxidation bzw. Reduktion von Oberflächenzuständen des Zinns zugeschrieben. Speziell wird angenommen, daß Zinnatome der Oberfläche durch Dipolwechselwirkung mit adsorbierten Chloridionen positiv polarisiert werden und so als Akzeptoren für Elektronen aus dem Halbleiterinneren wirken können oder daß die positive Polarisierung durch Protonierung von Sauerstoffionen zustande kommt. Die Deutung wurde durch die Tatsache gestützt, daß in [18] die Strommaxima in HCl -Lösungen am stärksten ausgeprägt waren. Da die vorliegenden Versuche ein gegenteiliges Ergebnis haben, scheint aber doch der angenommene Mechanismus der Polarisierung der Oberflächenzustände nicht allgemein gültig zu sein.

Die in den Maxima beobachteten Stromdichten von $0,3\mu\text{Acm}^{-2}$ können, falls sie sich den Strömen untersuchter elektrochemischer Vorgänge überlagern, gegenüber den hierbei auftretenden Stromdichten vernachlässigt werden, die maximalen Fehler liegen unter 2%. Der nutzbare Potentialbereich der hier verwendeten Zinndioxidschichten liegt für die betrachteten Leitelektrolyten.

zwischen 0V und 1,5V, bezogen auf die gesättigte Kalomel-elektrode.

§5 Vergleich Zinndioxidschichtelektrode - Metallelektrode

Mit Hilfe der Formel

$$L = (\epsilon \epsilon_0 kT / (e^2 n^0))^{1/2} \quad (21)$$

und der in Abschnitt D, §2 angegebenen Ladungsträgerkonzentration n^0 kann die Debye-Länge der Halbleiterelektrode berechnet werden und man bekommt mit $\epsilon = 24$ [34], $T = 300K$ und den bekannten Werten der übrigen Größen $L \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$. In einer Metallelektrode ist die Ladung in einer Oberflächenschicht der gleichen Größenordnung verteilt. Betrachtet man außerdem den verfügbaren Potentialbereich der Zinndioxidelektrode sowie die in Abschnitt D, §3 angegebenen Abweichungen des Potentials an den verschiedenen Orten der Elektrode von dem vorgegebenen Wert, so kann gefolgert werden, daß sich die Zinndioxidelektrode in ihrer hier verwendeten hochdotierten Form ähnlich einer Elektrode aus schlecht leitendem Metall verhält [12], [33].

E. Die optischen Eigenschaften der Zinndioxidschichten

§1 Der Absorptionsindex κ_S

Die Eignung des Zinndioxids als Elektrodenschicht für die IRS-Methode hängt außer von den elektrischen von den optischen Eigenschaften dieses Materials ab. Der komplexe Brechungsindex $\hat{n}_S$ der Zinndioxidschicht bzw. seine Bestandteile n_S und κ_S sind keine Konstanten sondern hängen in durch Messung festzustellender Weise von der Wellenlänge des verwendeten Lichts ab, sie zeigen die Erscheinung der Dispersion. In der Literatur werden nur mittlere Werte für diese optischen Größen angegeben, d.h. diese Werte stimmen am besten für Licht der Wellenlänge 500 - 550nm*. Gegenüber kristallinem Zinndioxid mit einem Brechungsindex $n_D = 1,997$ für den ordentlichen Strahl und 2,093 für den außerordentlichen Strahl [25] konnten V.S. Srinivasan und T. Kuwana [9] und W.N. Hansen [26] übereinstimmend für Zinndioxidschichten die Brechzahl $n_S = 1,88$ messen. Für den Absorptionsindex wurde $\kappa_S = 0,004$ [26] bzw. $\kappa_S = 0,0035$ [9] gefunden. Nimmt man den Wert $\kappa_S(\lambda=500\text{nm}) = 0,0035$ als richtig an, so kann man - die Kenntnis des Verlaufs des Brechungsindex mit der Wellenlänge vorausgesetzt - eine Dispersionskurve für den Absorptionsindex aus den Daten einer Transmissionsmessung berechnen. Wenn T die durchgelassene Intensität ist, so folgt mit $A = -\log(T/T_0)$ aus

$$A \propto n\kappa/\lambda \quad (22)$$

die Beziehung

$$n_x \kappa_x = \lambda_x A_x (\lambda_o A_o)^{-1} n_o \kappa_o \quad (23)$$

Der Index x bezieht sich auf die zu berechnende Größe κ_x bei der Wellenlänge λ_x , der Index o kennzeichnet den Bezugspunkt, hier $\lambda_o = 500\text{nm}$, $\kappa_o = 0,0035$ und $n_o = 1,88$.

* Siehe jedoch [38] und die dort angegebenen Dispersionskurven!

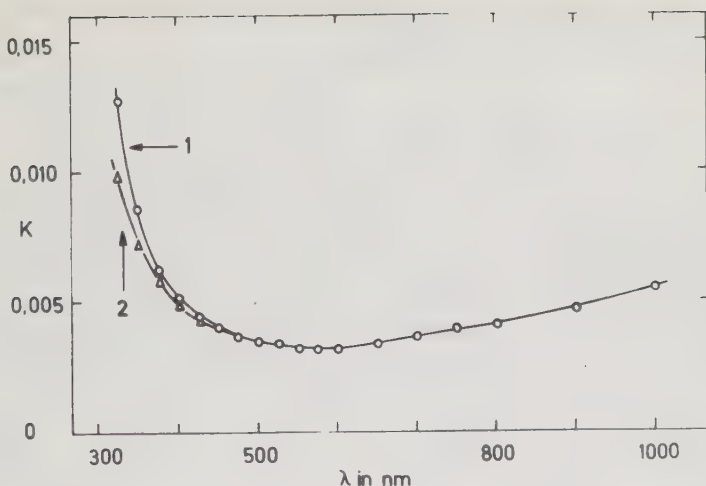


Abb. 14 Absorptionsindex der Zinndioxidschicht unter der Voraussetzung
 1. $n_S = 1,88$; 2. $n_S = f(\lambda)$

In Abb. 14 zeigt die Kurve Nummer 1 den Gang des so gewonnenen κ_S mit λ unter der Voraussetzung, daß $n_S = 1,88$ ist, unabhängig von der Wellenlänge. Die Dispersionskurve Nummer 2 wurde mit Hilfe eines wellenlängenabhängigen Brechungsindex, Abb. 25, gewonnen, dessen Bestimmung in Abschnitt F, §5c besprochen wird. In Übereinstimmung mit [17] zeigt Abb. 14, daß Zinndioxid sinnvoll im Wellenlängenintervall von 300 bis 800 nm als Elektrodenschicht eingesetzt werden kann. Der bei 300 nm beobachtete starke Anstieg der Absorption entspricht in seiner energetischen Lage dem Bandabstand zwischen Valenzband und Leitungsband von etwa 4 eV. Abgesehen von den Gebieten sehr hoher Absorption, z.B. für $\lambda < 300$ nm beeinflusst der Wert von κ_S , wie Rechnungen zeigen, die Form des Spektrums nur unwesentlich, so daß auch relativ große Fehler bei der Bestimmung des

Absorptionsindex nur geringe Auswirkungen haben.

§2 Schichtdickenbestimmung aus der bei Transmissionsmessungen auftretenden Interferenzfigur

Eine sowohl die elektrischen als auch die optischen Eigenschaften einer Zinndioxidschicht bestimmende Größe ist ihre Dicke h . Mit ihr ist in Verbindung mit dem Brechungsindex die optische Weglänge in der Schicht bei vorgegebenem Einfallswinkel festgelegt. Man kann dies benutzen, um bei bekanntem n_S die Schichtdicke zu bestimmen: Nimmt man ein Spektrum von einer Schicht unbekannter Dicke h_x auf, so treten im durchgelassenen Lichtstrahl Interferenzen auf, die durch Reflexionen an den Grenzflächen der Schicht entstehen. Aus den Wellenlängen der Maxima bzw. Minima erhält man

$$h_x = \lambda_1 \lambda_2 (n_S (\lambda_1 - \lambda_2))^{-1} \quad (24)$$

wobei man voraussetzt, daß der Absorptionsindex κ_S gleich Null ist. Lediglich für Schichten von über 1000nm Dicke bekommt man mit dieser Formel genauere Werte für h . Für Schichten von 300nm Dicke und darunter sind die Extrema zu wenig ausgeprägt oder sie liegen in Wellenlängenbereichen, in denen der Brechungsindex schon beträchtlich von seinem Mittelwert (der in die Formel eingesetzt wird) abweicht, oder es liegt nur noch ein einziges verwertbares Extremum im aufgenommenen Wellenlängenintervall. Die für diese Fälle aus (24) gewonnenen Werte von h stellen nur noch grobe Abschätzungen dar. Deshalb wurden Maxima und Minima für verschiedene Schichtdicken maschinell berechnet. Dabei kann gleichzeitig der von Null verschiedene Absorptionsindex berücksichtigt werden. Durch Vergleich der gemessenen Interferenzfiguren mit den berechneten kann die Dicke auch von dünnen Schichten auf 10% genau bestimmt werden.

F. Optische Effekte bei der Verwendung der IRS-Zinndioxid-schicht-Elektrode in Leitelektrolytlösungen

§1 Optisches Verhalten der Elektrode bei Potentialänderungen.
Hinweise in der Literatur

Das Verhalten einer Elektrode in reinen Leitelektrolytlösungen bei verschiedenen Potentialen gibt über den für diese Elektrode-Elektrolyt-Kombination charakteristischen anwendbaren Potentialbereich Auskunft. Wendet man zur Untersuchung elektrochemischer Vorgänge die Methode der Spektroskopie durch innere Reflexion an, so wird die Elektrode außer durch ihre elektrochemischen Eigenschaften auch von einer optischen Größe, dem komplexen Brechungsindex $\hat{n}_S$ beschrieben. Ob $\hat{n}_S$ vom Potential der Elektrode abhängt, muß deshalb ebenfalls untersucht werden. Da im Experiment durch Potentialänderung ein absorbierender Stoff erzeugt oder umgewandelt werden soll, wobei dieser Vorgang sich in einer Änderung der reflektierten Lichtintensität bemerkbar macht, könnte eine gleichzeitige Änderung von $\hat{n}_S$ den eindeutigen Zusammenhang der Intensitätsänderung mit der Konzentrationsänderung der untersuchten Substanz zerstören. Eine experimentelle Untersuchung des Reflexionsvermögens der IRS-Elektrode in Leitelektrolytlösungen als Funktion des Elektrodenpotentials, der Wellenlänge und der Elektrolytzusammensetzung liefert Hinweise zur Lösung dieser Frage.

Schon in [4] wird angedeutet, daß beim Anlegen von Spannung an die Elektrode Änderungen in der reflektierten Lichtintensität festgestellt werden konnten, auch wenn sich nur reine Leitelektrolytlösung in der Zelle befand. Da diese Änderungen bei großer kathodischer oder anodischer Belastung beobachtet wurden, vermutete man als Ursache Änderungen der Oberflächenzustände des Zinndioxids bzw. Reduktion der SnO_2 -Schicht zu Zinn. Der Effekt wird als ungefähr wellenlängenunabhängig beschrieben. In [9] wird ebenfalls eine Änderung in der reflektierten Intensität bei Änderung des Elektrodenpotentials fest-

gestellt. Aus der dort veröffentlichten Abbildung geht hervor, daß die Absorption ansteigt und verhältnismäßig langsam (20sec) einen Grenzwert einnimmt. Weder [4] noch [9] konnten dabei die Entstehung einer gefärbten Substanz beobachten, noch wird dies in Arbeiten mitgeteilt, die sich mit dem Nachweis elektrochemisch hergestellter Substanzen durch Transmissionsspektroskopie in Verbindung mit der Zinndioxidelektrode befassen.

§2 Irreversible Änderungen des Reflexionsvermögens bei Potentialänderungen

Kommt eine frisch gereinigte Zinndioxidelektrode (siehe Abschnitt J, §2) mit einer Leitelektrolytlösung in Berührung, so stellt sich gegenüber der Kalomelektrode ein Potentialwert ein, der im allgemeinen etwas driftet. Wie in [14] festgestellt wurde, wird das Driften durch Spurenverunreinigungen des Elektrolyten hervorgerufen. Der Zahlenwert des Potentials hängt vom pH-Wert der Lösung ab, ist jedoch für verschiedene Elektroden bzw. nach weiteren Reinigungen derselben Elektrode wenig reproduzierbar. Typische Werte sind 375mV für 1M HCl und 0V für 1M KOH. Über die potentialbestimmende Elektrodenreaktion ist wenig bekannt. Untersuchungen [14] zeigen, daß sie wahrscheinlich stark irreversibel ist, so daß sich nur sehr langsam ein Gleichgewichtszustand einstellt. Weiter schließt man aus dem Verhalten gegenüber pH-Änderungen der Lösung auf eine Sauerstoff enthaltende Reaktionskomponente.

Bei den Experimenten wird der sich einstellende Wert des Potentials mit dem Potentiostaten als Bezugswert vorgegeben. Nun wird das Potential der Elektrode rechteckförmig geändert und gleichzeitig die Intensität des reflektierten Lichts gemessen. Manchmal treten dabei zum Teil sehr große Änderungen der Lichtintensität auf, die aber nicht reversibel sind und mit jedem neuen Spannungsanstieg geringer werden. Der Effekt kann so groß werden, daß die Messung der Absorption einer entstehenden Substanz vollkommen verfälscht wird. Ein Beispiel dafür wird in Abb.15 gebracht: Phenidon wird galvano-

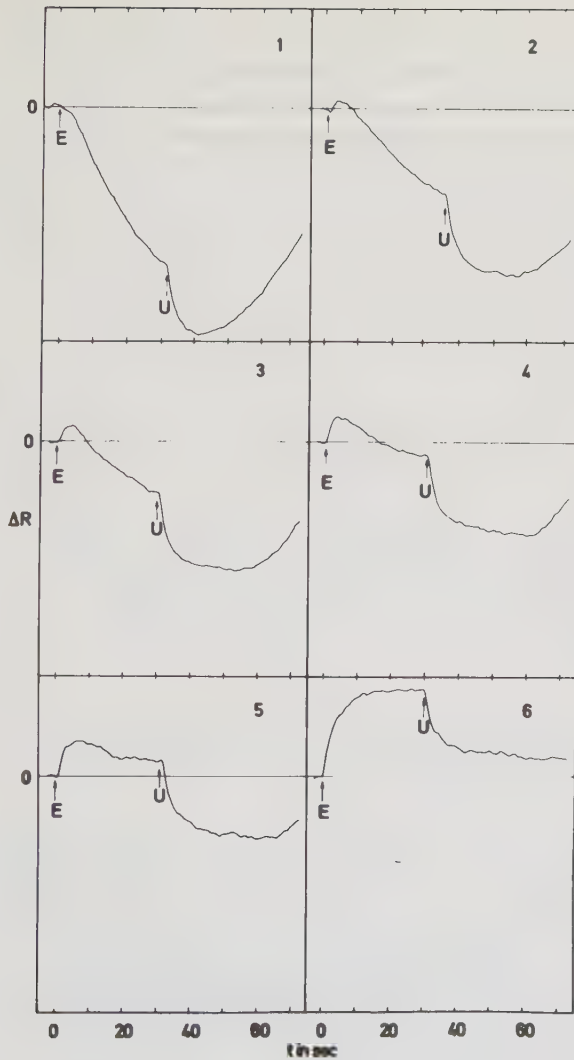


Abb.15 Irreversibler Elektrodeneffekt: Oxidation von Phenidon in 1M NaClO_4 , HClO_4 , pH = 1,10
 $\lambda = 515\text{nm}$; E_1 ; $\alpha = 18,6^\circ$; 6 Reflexionen
 E: Einschaltpunkt von $i_{\text{ox}} = 61\mu\text{Acm}^{-2}$
 U: Umschalten auf $i_{\text{red}} = 5\mu\text{Acm}^{-2}$

statisch oxidiert und die Entstehung des gefärbten Radikals bei 515nm verfolgt. Das Einschalten des Stroms erfolgt bei dem mit "E" gekennzeichneten Pfeil. Nach einer gewissen Oxidationszeit wird die Stromrichtung umgepolt, Pfeil U. Die Stromdichten betragen $i_{ox} = 6 \mu A cm^{-2}$ und $i_{red} = 5 \mu A cm^{-2}$. Anfänglich bewirkt die Änderung der Elektrodenschicht bei der durch den Stromfluß verursachten Potentialänderung, daß die Absorption scheinbar abnimmt. Erst nach mehreren Versuchen erhält man eine reproduzierbare Zunahme der Absorption und damit eine Aussage über die Konzentration des erzeugten Radikals. Es konnte kein systematischer Zusammenhang der beobachteten Änderungen der reflektierten Lichtintensität mit der Vorbehandlung der Elektrode festgestellt werden, da bei scheinbar gleicher Reinigung ganz verschieden große Effekte auftreten, zum Teil aber auch ganz ausbleiben. Da die Änderungen irreversibel sind, konnte auch nur qualitativ festgestellt werden, daß sie um so größer sind, je größer die sie hervorrufende Potentialänderung ist. Dieser Vorgang der "Formierung" der Elektrode ist nach einigen Minuten soweit abgeschlossen, daß weitere Änderungen unter der Meßgenauigkeit liegen; daher stört dieser Elektrodeneffekt nach der Formierungszeit die Messungen nicht mehr.

§3 Reversible Änderungen des Reflexionsvermögens bei Potentialänderungen

Nachdem die irreversiblen Änderungen des Reflexionsvermögens der IRS-Elektrode bei Potentialänderungen abgeklungen sind, kann eine weitere aber reversibel verlaufende Änderung in der reflektierten Lichtintensität beobachtet werden. Läßt man das Potential sprunghaft ansteigen, so erfolgt eine für die benutzte Meßapparatur momentane Reflexionsänderung. Der Nachlaufschreiber und der Verstärker des Spektralphotometers haben zusammen eine Anstiegszeit $t_{app} \approx 1,5 sec$. Der die Änderung der Lichtintensität wiedergebende Ausschlag am Schreiber folgt dem Potentialsprung mit einer der Zeit t_{app} entsprechenden Geschwindigkeit. Die Änderung des Reflexionsvermögens

stellt sich daher in einer Zeit $t \leq 1 \text{ sec}$ ein. Beobachtet man die Änderung der Intensität des reflektierten Lichts bei verschiedenen Wellenlängen, so erhält man ein "Spektrum" der Reflexionsänderungen, die beim Anlegen einer stufenförmigen Potentialfunktion an die Zinndioxiidelektrode auftreten. Abb.16 zeigt solche Spektren für zwei verschieden dicke Elektroden-schichten mit 1M HCl als Leitelektrolyten und einer Potential-änderung um +990mV. Der Effekt ist keinesfalls, wie in [4] angedeutet wird, wellenlängenunabhängig.

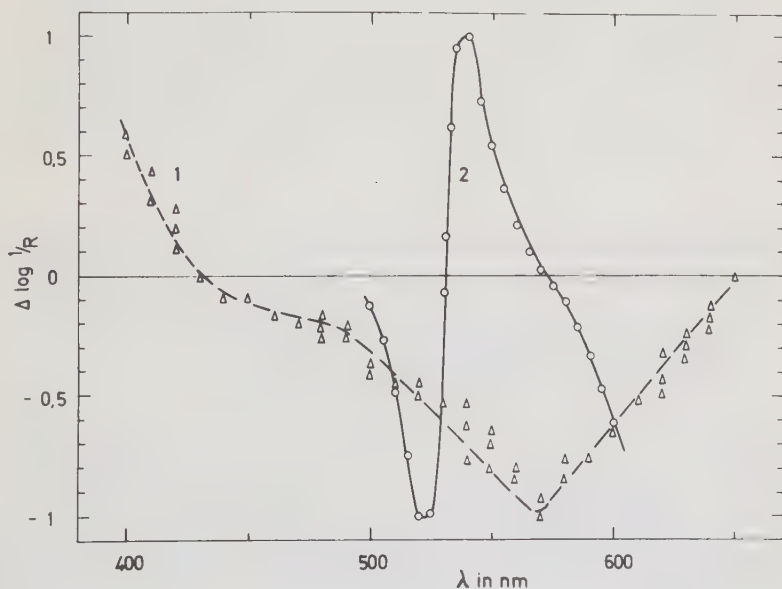


Abb.16 Änderung der reflektierten Intensität bei einer Potentialänderung um +990mV
Elektrolyt: 1M HCl
 $\alpha = 18,6^\circ$; $E_{\perp}$; 6 Reflexionen
Elektroden-schichtdicken: 1. 240nm; 2. 1180nm

Vielmehr besteht das "Spektrum" aus einer "periodischen" Zu- bzw. Abnahme der Intensität des reflektierten Lichts mit der Wellen-

länge. Die Periodizität wird allerdings erst bei dickeren Schichten (Nr.2, Abb.16) deutlich, bei dünnen Schichten (Nr.1, Abb.16) ist die Periode der Intensitätsschwankungen im spektroskopisch aufgenommenen Bereich nur zum Teil vollendet. Für beide Spektren wurde eine Normierung der Absorption in dem Sinne vorgenommen, daß $|\Delta A_{\max}| = 1$ gesetzt wurde. Die gemessene Absorptionsänderung ist umso größer, je dicker die verwendete Zinndioxidschicht ist: bei $\lambda = 540\text{nm}$ ist $\Delta A_1 = -0,0017$ und $\Delta A_2 = 0,045$, die Schichtdicken sind $h_1 = 240\text{nm}$ und $h_2 = 1180\text{nm}$. Die Periodizität der Intensitätsänderungen mit der Wellenlänge und die Abhängigkeit der Erscheinung von der Schichtdicke in dem Sinne, daß die Periode umso kürzer wird, je dicker die Schicht ist, zeigen, daß dieser Effekt eng mit der Interferenz des Lichts in der Zinndioxidschicht verknüpft ist.

§4 Zusammenhang der reversiblen Änderung des Reflexionsvermögens mit den einzelnen Systemkomponenten und Parametern

a) Möglicher Einfluß einer Brechzahländerung in der Doppelschicht des Elektrolyten

Das Reflexionsvermögen der IRS-Elektrode hängt bei vorgegebenem Einfallswinkel nicht nur vom Brechungsindex $\hat{n}_S$ der Zinndioxidschicht ab, sondern ebenfalls vom Brechungsindex $\hat{n}_L$ der angrenzenden untersuchten Lösung. Für nichtabsorbierende Lösungen gilt $\hat{n}_L = n_L$, wobei der reelle Brechungsindex n_L von dem des Lösungsmittels, des gelösten Stoffes und der Konzentration dieses Stoffes in der Lösung bestimmt wird. Durch Potentialänderungen der Elektrode werden die Konzentrationen der Stoffe vor der Elektrode ebenfalls verändert und dadurch auch der Brechungsindex der Lösung an der Elektrodenoberfläche. Die Messung der Konzentrationsabhängigkeit des Effekts bringt die in Abb.17 gezeigten Ergebnisse. Konstant gehalten wird die Wellenlänge $\lambda = 575\text{nm}$, der Einfallswinkel $\theta_G = 65^\circ$ (Kurve 2) und die Größe des Potentialsprungs $\Delta E = 990\text{mV}$. Außerdem ist in die Abb.17 der Verlauf des Winkels der Totalreflexion,

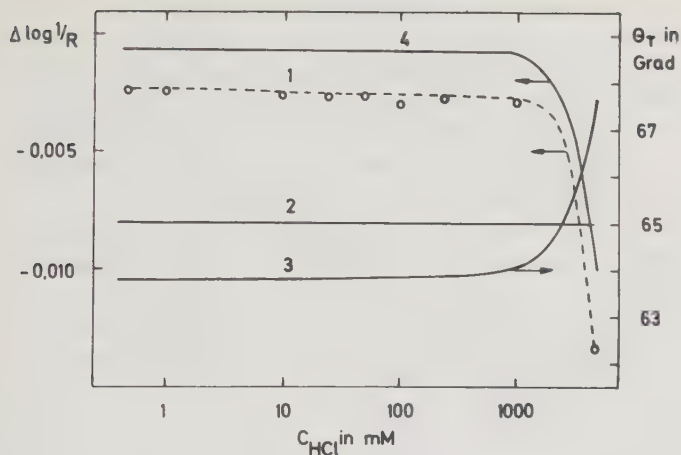


Abb. 17 Änderung der reflektierten Intensität bei einer Potentialänderung um +990mV
 $\Theta = 65^\circ$; E_1 ; 6 Reflexionen
 1. gemessene Werte der Intensitätsänderung;
 2. eingestellter Einfallswinkel;
 3. Winkel der Totalreflexion Θ_T ;
 4. berechnete Werte der Intensitätsänderung

Kurve 3, eingezeichnet. Die durch Kurve 1 dargestellten Absorptionsänderungen betragen $\Delta A = -0,0023$ bis $-0,0028$ von 0,5mM bis 1000mM HCl, nehmen also nur gering zu. Für 5M HCl steigt die Absorptionsänderung auf $\Delta A = -0,0136$ an. Vergleicht man den Verlauf von ΔA mit den Werten für den Winkel der Totalreflexion, so erhält man folgendes Bild: Der Einfallswinkel ist bis zur Salzsäurekonzentration 1M größer, für $C = 5M$ aber um $2,5^\circ$ kleiner als Θ_T , da sich der Brechungsindex für konzentrierte Salzsäurelösungen stark erhöht. Der Anstieg in der Änderung der reflektierten Intensität für 5M HCl wird durch das Überschreiten von Θ_T durch den Einfallswinkel verursacht. Die eingezeichnete Kurve 4 ist unter den in Abschnitt F, §6 besprochenen Annahmen berechnet und unter der Voraussetzung gewonnen, daß bei Potentialänderung der Brechungsindex der

Lösung konstant bleibt. Einen weiteren Hinweis, daß der Elektrodeneffekt bei Elektrodenpotentialveränderungen nicht durch Brechzahländerungen des Elektrolyten hervorgerufen wird, liefert folgende Überlegung: Vergleicht man die Dicke der Schicht, in der nennenswerte Konzentrations- und damit Brechungsindexänderungen bei Potentialänderungen zu erwarten sind, nämlich die Dicke δ der Doppelschicht, mit der verwendeten Lichtwellenlänge, so erhält man für 0,1M HCl $\delta \approx 1\text{nm}$, für 10mM HCl $\delta \approx 3\text{nm}$, für 1mM HCl $\delta \approx 10\text{nm}$ [20] im Unterschied zu $\lambda = 575\text{nm}$. Da Brechungsindexänderungen, die überdies verhältnismäßig klein sind, nur in gegen die Wellenlänge kleinen Schichten stattfinden, liegt eine dadurch hervorgerufene Beeinflussung des Reflexionsvermögens unter der Meßgrenze. Der Elektrodeneffekt kann daher nicht durch Änderungen des Elektrolyten erklärt werden.

b) Einfluß der Elektrolytzusammensetzung

Der Möglichkeit, daß spezifische Einwirkungen des Elektrolyten auf die Zinndioxidschicht das Reflexionsverhalten der IRS-Elektrode bei Potentialveränderungen beeinflusst, widerspricht, daß gleiche Absorptionsänderungen bei Potentialveränderung bei den verschiedensten Elektrolyten festgestellt werden konnten, wobei Variationen in der Größe des Effekts durch die Brechzahlunterschiede der Lösungen erklärt werden können. Im einzelnen wurde dies durch Untersuchung folgender wässriger Elektrolytlösungen bestätigt: 1M KCl, 1M KCl mit HCl verschiedener Konzentration, 1M NaCl, 1M NaClO₄, 1M NaClO₄ mit HClO₄ verschiedener Konzentration, HCl verschiedener Konzentration, 1M KOH.

c) Abhängigkeit des Effekts von der Größe der Potentialänderung

Der Zusammenhang zwischen der Größe der Intensitätsänderung

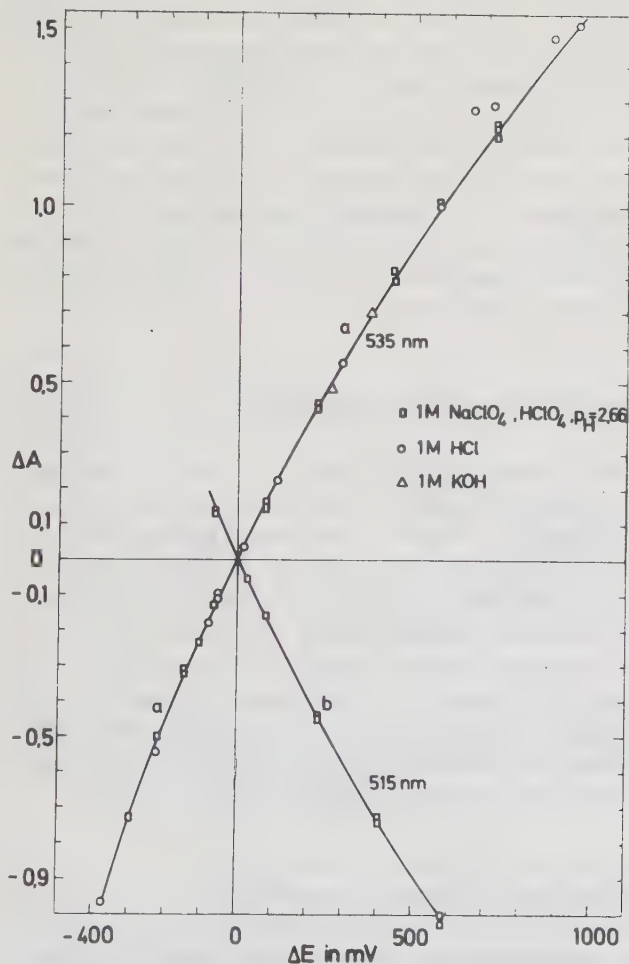


Abb. 18 Abhängigkeit der Änderung der reflektierten Intensität von der Größe des Potentialsprungs für verschiedene Elektrolyte (A ist normiert!)
Wellenlänge: a. 535nm; b. 515nm

des reflektierten Lichts und der sie verursachenden Potentialdifferenz ist in Abb.18 dargestellt. Die Kurve a gilt für 1M NaClO_4 und HClO_4 , $\text{pH} = 2,66$ und eine Wellenlänge von 535nm . Bezugspotential E_0 für die Potentialdifferenzwerte ist 300mV gegen die gesättigte Kalomelelektrode. Die Kurve b gilt für denselben Elektrolyten und $\lambda = 515\text{nm}$. In die erste Kurve sind außerdem die Meßwerte für 1M HCl , $E_0 = 375\text{mV}$ und für 1M KOH , $E_0 = 0\text{V}$ gegen Kalomel eingezeichnet. Der sehr steile Anstieg im Spektrum der Intensitätsänderung der dicken Schicht Nr.2, Abb.16 zwischen 520nm und 535nm erklärt den entgegengesetzten Verlauf der beiden mit nur 20nm Wellenlängendifferenz aufgenommenen Kurven.

d) Zusammenhang mit der Polarisationsrichtung des Lichts

In den bisher besprochenen Abbildungen (15) bis (18) war das Licht immer so polarisiert, daß die Schwingungsebene des elektrischen Feldvektors senkrecht zur Einfallsebene des Lichts lag. Ein Vergleich zwischen dieser Schwingungsrichtung und der dazu senkrecht polarisierten Form wird in Abb.19 angestellt. Die Änderung der Intensität des reflektierten Lichts ist für zur Einfallsebene parallele Polarisation wesentlich geringer als für senkrechte Polarisation, umgekehrt wie im Fall von Absorptionsänderung im Elektrolyten; genaue Messungen können wegen der Kleinheit des Effekts bei geringen Schichtdicken nicht vorgenommen werden.

e) Zusammenfassung des Beobachtungsmaterials

Der Effekt kann zusammenfassend beschrieben werden als Änderung der Intensität des in der IRS-Elektrode an der Grenze Zinndioxid - Elektrolytlösung reflektierten Lichts bei Potentialänderungen der Elektrode. Diese Intensitätsänderung ist unabhängig von der Konzentration und der Art des Elektrolyten, sie wird mit zunehmender Dicke der Elektroden-schicht größer und hängt mit Interferenzerscheinungen des Lichts in

der Zinndioxidschicht zusammen. Daher kann nur eine Änderung der Schicht selbst Ursache dieses Effekts sein.

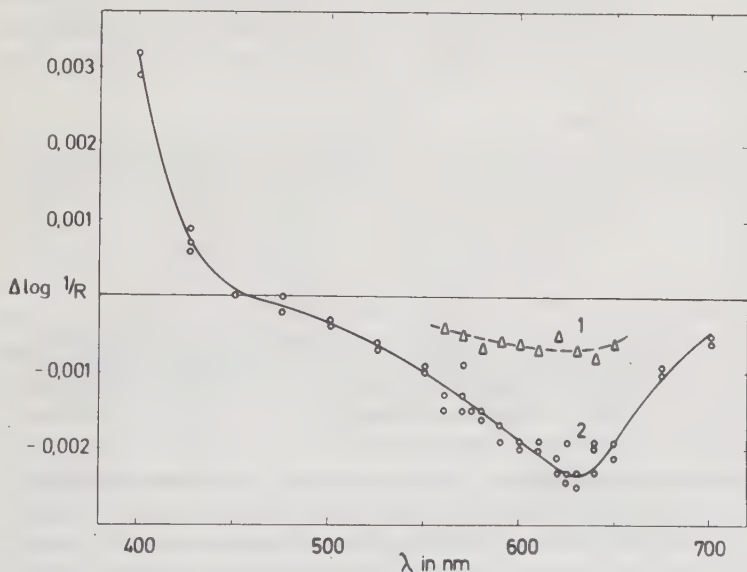


Abb.19 Abhängigkeit der Änderung der reflektierten Intensität vom Polarisationszustand des Lichts
Elektrolyt: 1M HCl
 $\alpha = 18,6^\circ$; 6 Reflexionen
Polarisation: 1. $E_{\parallel}$; 2. $E_{\perp}$

§5 Qualitative Deutung des reversiblen Elektrodeneffekts

Die Intensität des in der IRS-Elektrode reflektierten Lichts zeigt durch die Interferenz in der Zinndioxidschicht abwechselnd Maxima und Minima beim Ändern der Wellenlänge. Verschiebt man diese Interferenzfigur etwas, wie es in der schematischen Zeichnung, Abb.20, geschieht, so nimmt die Intensität in bestimmten Gebieten zu, in anderen ab. Je mehr Extrema

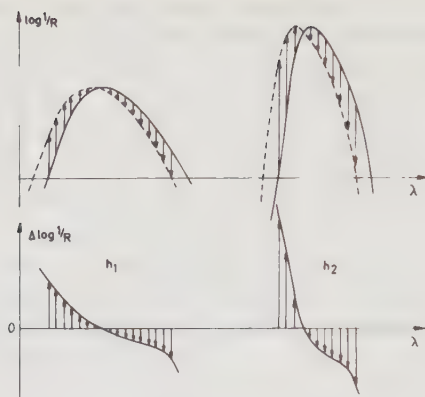


Abb. 20 Interferenzfiguren zweier Elektrodenschichten der Dicken $h_1 < h_2$ und die Änderung in der Intensität bei Verrückung der Interferenzfiguren (schematische Zeichnung)

pro Wellenlängenintervall vorhanden sind, je dicker also die Schicht ist, welche die Interferenz hervorruft, umso steiler ist der Anstieg zwischen Maximum und Minimum und desto größer wird die Intensitätsänderung bei Verrückung der Figur um die gleiche Strecke. Die Anzahl der Extrema und ihre Lage wird bei festem Einfallswinkel durch die optische Weglänge h_{op} im die Interferenz erzeugenden Medium, der Zinndioxidschicht festgelegt. Eine Änderung von h_{op} ergibt in einem begrenzten Wellenlängengebiet eine Verschiebung der Interferenzfigur, wie sie in Abb. 20 vorgenommen wird. Die optische Weglänge h_{op} ist eine Funktion der geometrischen Schichtdicke h und des Brechungsindex $\hat{n}_S$. Da es nur schlecht vorstellbar ist, daß sich die geometrische Schichtdicke h reversibel mit dem Elektrodenpotential ändert, bleibt als Ursache der beobachteten Intensitätsänderungen nur eine Veränderung des komplexen Brechungsindex. Eine mathematische Überprüfung dieser Schlußfolgerung ist wegen des sehr großen Rechenaufwands nur mit maschineller Berechnung möglich. Deshalb wurde ein Rechenprogramm ausgearbeitet, das es gestattet, aus den optischen Parametern des

3-Phasensystems IRS-Elektrode - Elektrolyt für beliebige Einfallswinkel und Wellenlängen und für beide Polarisationsrichtungen die Intensität des reflektierten Lichts und damit zusammenhängende Größen zu berechnen. Neben Zahlenwerten liefert das Programm Diagramme der wellenlängenabhängigen Intensitätsänderung. Das Rechenprogramm ist im Anhang J, §4 dargestellt.

§6 Berechnung einer dem Experiment angeglichenen Kurve der Reflexionsänderung

a) Die Voraussetzungen für die Berechnung

Wie schon erwähnt, konnte in keiner Arbeit und auch nicht bei diesen Untersuchungen eine Veränderung der Absorption der Zinn-dioxidelektrode bei Potentialänderung und reinem Leitelektrolyten festgestellt werden. Deshalb wurden zunächst bei der Berechnung Änderungen des Absorptionsindex K_S nicht in Betracht gezogen, sondern es wurde nur der reelle Brechungsindex n_S variiert. Grundvoraussetzung dabei war die Annahme, daß der in [9] und [26] gemessene Wert $\hat{n}_S = 1,88 \cdot (1 + 0,0035i)$ für den Brechungsindex der Schicht zwischen $\lambda = 500\text{nm}$ und 550nm zutrifft.

b) Der Einfluß der Systemparameter auf die berechneten Werte

Rechnet man unter Berücksichtigung der das System beschreibenden Konstanten für verschiedene Wellenlängen den negativen Logarithmus der reflektierten Intensität für die ursprüngliche Brechzahl $n_S = 1,88$ und für eine etwas vergrößerte Brechzahl n'_S aus und bildet die Differenz beider Werte, so erhält man die der Brechungsindexänderung der Zinndioxidschicht entsprechende "Absorptionsänderung". Für Schichtdicken um 250nm ergibt sich die in Abb.21 dargestellte Kurve für die Abhängigkeit dieser Änderung von der Wellenlänge. Die Beschriftung der Koordinatenachsen zeigt nur die Größenordnung an.

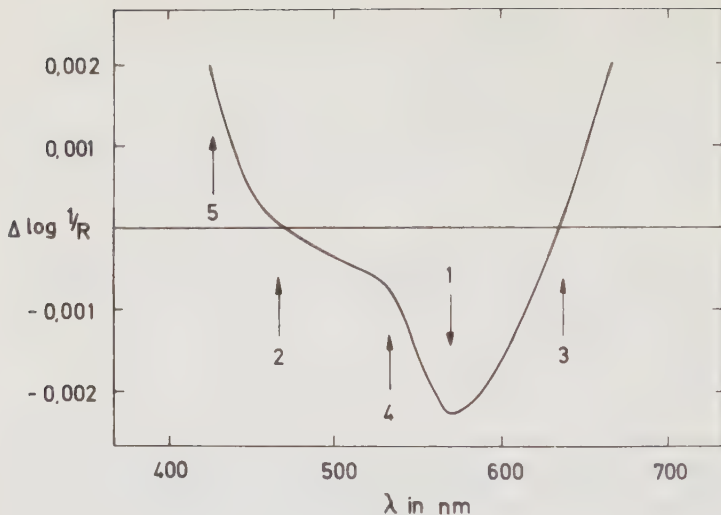


Abb.21 Berechnete Kurve der Änderung der reflektierten Intensität für eine Brechungsindexzunahme in der Elektrodenschicht
Schichtdicke 200...300nm

Die Lage des Extremums, Pfeil 1, und der Schnittpunkte der Kurve mit der Abszisse, Pfeile 2 und 3, werden durch die optische Weglänge in der Zinndioxidschicht bestimmt. Das Extremum gibt, da es für die hier verwendeten Schichtdicken in dem Wellenlängenbereich liegt, in dem der Wert $n_s = 1,88$ am besten zutrifft, die genaueste Auskunft über die geometrische Schichtdicke h . Die $|\Delta \log 1/R|$ -Werte bei einer Wellenlänge werden umso größer, je größer die vorgenommene Änderung $|\Delta n_s|$ ist. Auch hier gibt $\Delta \log 1/R$, Pfeil 1, den besten Wert für die verursachende Brechungsindexänderung. Die Länge des verhältnismäßig flachen Verlaufs der Kurve zwischen Pfeil 2 und Pfeil 4 wird vor allem durch den Einfallswinkel θ gegeben. Der Kurvenverlauf wird aber in seinen einzelnen Teilen nicht nur durch die angegebenen Parameter bestimmt, sondern Änderungen einer Größe wirken sich auf die ganze Kurve aus, jedoch auf ihre verschiedenen Charakteristika nach der beschriebenen Weise unterschiedlich stark. Die Form der so berechneten Kurve

stimmt genau mit der experimentellen Beobachtung überein,
Abb.16, 19, 22.

c) Ergebnisse der Berechnung. Die Dispersion des Brechungsindex n_s

Man kann jetzt versuchen, durch Variation einzelner Parameter die berechnete Kurve mit einer gemessenen zur Deckung zu bringen und so die Werte für die den Effekt hervorrufenden Größen zu bestimmen. Dies geschieht an Hand der in Abb.22 dargestellten Meßpunkte.

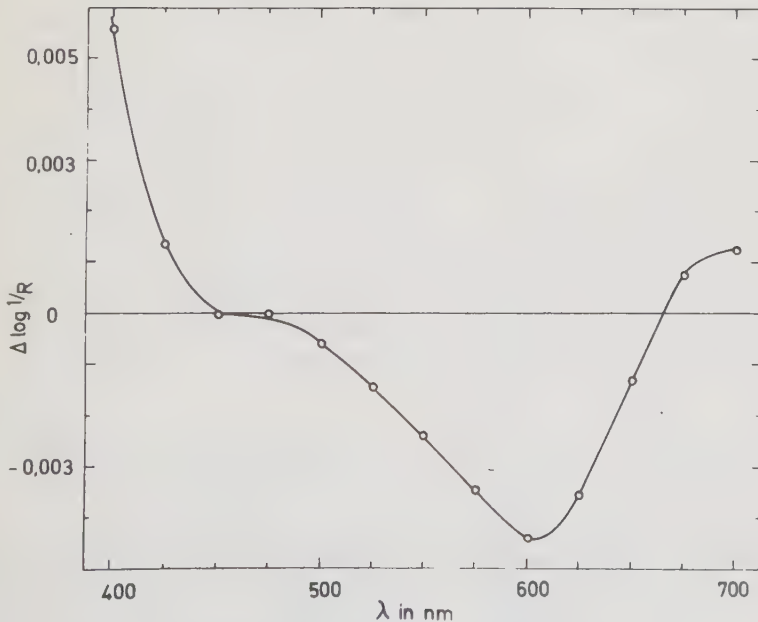


Abb.22 Änderung der reflektierten Intensität bei einer Elektrodenpotentialänderung um +990mV
Elektrolyt: 5M HCl
 E_1 : 6 Reflexionen

Selbst wenn die berechnete Kurve durch Variation von Δn_s , h und Θ der gemessenen Kurve im Bereich des Extremums gut angeglichen ist, treten besonders im durch Pfeil 5 gekennzeichneten Wellenlängengebiet starke Abweichungen auf, Abb.23. Geht man davon ab, den Brechungsindex unabhängig von der Wellenlänge konstant zu lassen, so erhält man durch Einführen einer Dispersion der Brechzahl die Kurve in Abb.24*. Sowohl Abb.23 als auch Abb.24 sind die vom Schnelldrucker der Rechenanlage in Form eines Diagramms ausgegebenen berechneten Kurvenpunkte (+); zum Vergleich werden auch die gemessenen Punkte ausgedruckt (*). Zur besseren Sichtbarmachung sind die berechneten Punkte durch eine ausgezogene Kurve verbunden, die Meßpunkte mit einem Kreis gekennzeichnet. Die Zahlenkolonne neben der graphischen Darstellung ist die Beschriftung der Wellenlängenskala des Diagramms. Die Wellenlänge ist in cm angegeben ($4.000... \pm 005 \hat{=} 4 \cdot 10^{-5}$ cm). Die andere Diagramm-achse zeigt die Absorptionsänderung an. Die im ersten Block unter dem Diagramm aufgeführten Werte, ausgenommen die Schichtdicke (in nm), die Anzahl der Reflexionen und der Einfallswinkel α , gelten für $\lambda = 512,5$ nm. Sie ändern sich mit der Wellenlänge, da für die Berechnung die Wellenlängenabhängigkeit der Brechungsindices n_p (Eintrittsprisma), n_G (Reflexionsglasplatte) und n_L (Elektrolytlösung) entsprechend den Formeln (4) und (13) berücksichtigt sind. Im folgenden Block sind die Absorptionsänderungen für vier Wellenlängen im Zahlenwert ausgedruckt.

Die Brechzahländerung ist für die Berechnung proportional zur ursprünglichen Brechzahl n_s gesetzt. Aus den Werten $n_s = 1,882$ und $\Delta n_s = +3,7 \cdot 10^{-4}$ für $\lambda = 512,5$ nm, wie sie aus Abb.24 hervorgehen, folgt, daß eine Änderung der Brechzahl um 0,02% genügt, um den beobachteten Effekt zu beschreiben.

Gleichzeitig mit der Anpassung der theoretischen Kurve an die Meßwerte gewinnt man den Zusammenhang zwischen Brechzahl n_s und Wellenlänge, Abb.25. Mit den so erhaltenen Brechzahlen kann man die K_s -Werte verbessern, Abb.14, und mit den abge-

* Brechzahländerung proportional der Brechzahl

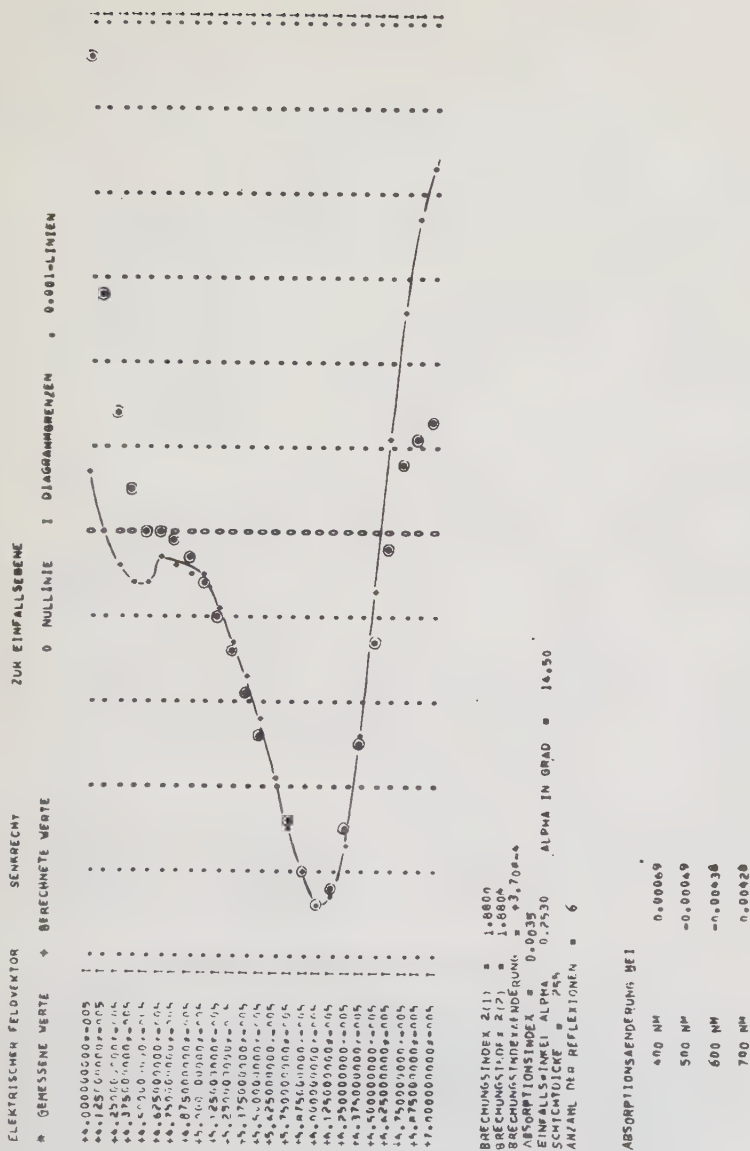


Abb.23 Meßwerte und berechnete Werte der reflektierten Intensität für $n_2 = \text{const} = 1,88$

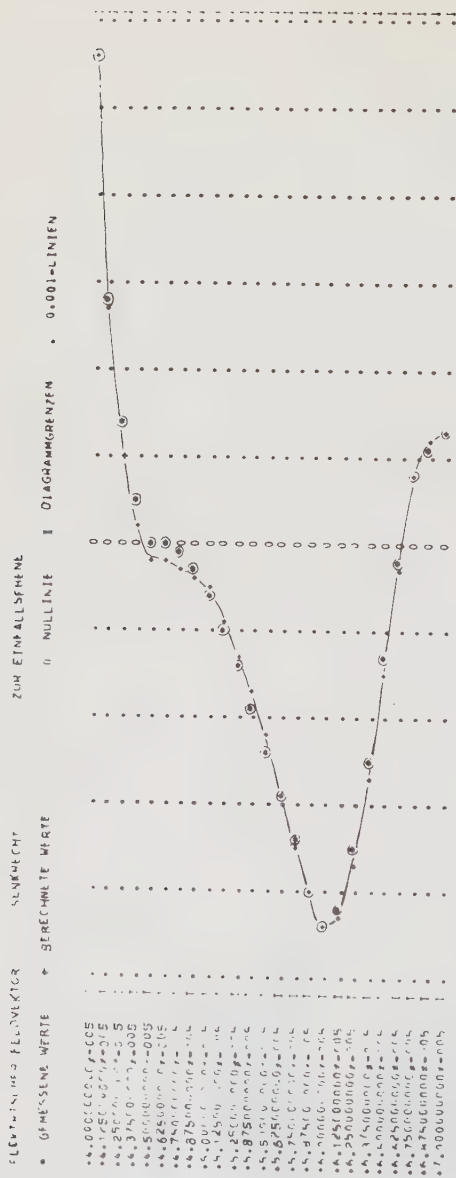


Abb. 24

Messwerte und berechnete Werte der reflektierten Intensität für $n_s = n_s(\lambda)$

WELLENLÄNGE λ in nm = 1.8620
 REFLEKTIERTE INTENSITÄT I in Einheiten = 1.8624
 ANSATZWERTE $n_s = 1.7084$
 FAKTOR $k = 0.0015$
 ANSATZWERTE $\alpha = 0.2530$
 ANSATZWERTE $\beta = 0.2530$
 ANSATZWERTE $\gamma = 0.2530$

ANSATZWERTE α in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE β in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE γ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE δ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE ϵ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE ζ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE η in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE θ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE ι in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE κ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE λ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE μ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE ν in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE ξ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE $\omicron$ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE π in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE ρ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE σ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE τ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE υ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE ϕ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE χ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE ψ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE ω in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE η in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE θ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE ι in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE κ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE λ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE μ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE ν in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE ξ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE $\omicron$ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE π in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE ρ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE σ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE τ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE υ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE ϕ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE χ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE ψ in Grad = 14.50
 ANSATZWERTE ω in Grad = 14.50

änderten Werten eine neue Anpassung des Brechungsindex an die gemessene Kurve der Absorptionsänderung vornehmen. Dieser zweite Schritt der auf die Weise eingeführten Iteration erbringt nur sehr unwesentliche Änderungen im Verlauf der berechneten Kurve und kann daher unterbleiben.

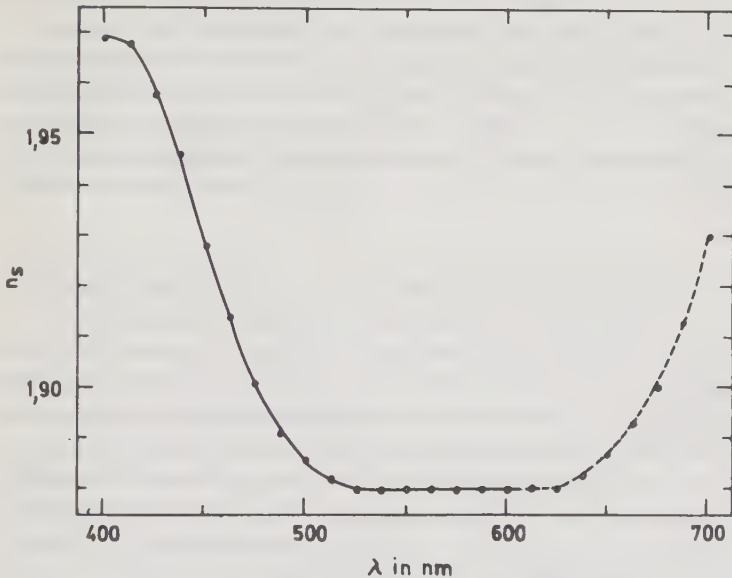


Abb.25 Brechungsindex n_s von Zinndioxidschichten*

d) Einfluß einer Absorptionsindexänderung

Auf Grund des allgemeinen physikalischen Zusammenhangs zwischen der Brechzahl und dem Absorptionsindex wird eine Änderung der Brechzahl auch von einer geringen Änderung des Absorptionsindex begleitet sein. Daß eine Absorptionsindexänderung allein für den Elektrodeneffekt verantwortlich ist oder daß eine Änderung von κ_s und n_s gemeinsam die Ursache des

* Siehe Anmerkung Seite 53

Effektes ist, kann ebenfalls durch Berechnung ausgeschlossen werden: Erst Absorptionsindexänderungen von 1% rufen Änderungen der reflektierten Intensität in der Größenordnung der beobachteten hervor. Der wesentliche Unterschied zur Erscheinung bei Brechungsindexänderungen besteht aber darin, daß zwar periodische Schwankungen in der Größe der Intensitätsänderung auftreten, das Vorzeichen der Änderung jedoch über den ganzen Wellenlängenbereich gleich bleibt. Der gemessene Kurvenverlauf kann daher nur durch Annahme einer Brechungsindexänderung richtig beschrieben werden. Da die Absolutwerte der Maxima und Minima gleich sind, solange der Ausgangsbrechungsindex konstant ist, siehe Abb.16, Kurve 2, muß auch eine Mitwirkung von κ_s beim Elektrodeneffekt als vernachlässigbar klein angenommen werden.

e) Die Brechzahl als Funktion der Potentialänderung

Innerhalb der durch die Experimente vorgegebenen Grenzen führt die Rechnung zu einem linearen Zusammenhang zwischen Absorptionsänderung und Brechungsindexänderung. Man kann daher in Abb.18 die Absorptionsänderung in der Beschriftung der Ordinate durch eine der Brechungsindexänderung proportionale Einheit ersetzen und erhält die Brechungsindexänderung als Funktion der Potentialänderung der Elektrode.

S7 Der Einfluß der reversiblen Änderung des Reflexionsvermögens auf Messungen

Solange das Potential der Zinndioxidelektrode während einer Messung konstant bleibt oder sich nur wenig ändert, z.B. für potentiostatische oder auch mit Einschränkungen für galvanostatische Versuchsführung und Zeiten $t > 0$, ist die durch die Potentialänderung hervorgerufene Änderung im Reflexionsvermögen der Elektrode Null oder vernachlässigbar klein. Nur im Einschaltpunkt $t = 0$ kann der Fehler in der Absorptionsänderung durch den Elektrodeneffekt in ungünstigen Fällen

bemerkbar werden, bleibt aber im allgemeinen unter 10%. Zusätzliche Verbesserung bringt die Verwendung polarisierten Lichts: Benutzt man Licht mit dem elektrischen Feldvektor parallel zur Einfallsebene, so wird der Elektrodeneffekt verkleinert, Abb.19 und der Meßeffect gegenüber der anderen Polarisationsrichtung vergrößert, Abb.3. Der Effect hat daher für elektrochemische Versuche, insbesondere für die Form der Absorptions-Zeitkurven keine Bedeutung, leistet aber wertvolle Hilfe bei der Bestimmung der optischen Parameter der verwendeten Zinndioxidschichten. Es gelingt, die Schichtdicke auf 5nm genau zu bestimmen, den Einfallswinkel auf $0,2^\circ$, den Brechungsindexverlauf mit der Wellenlänge festzulegen und die K_S -Werte zu korrigieren.

§8 Vorschlag zur Deutung der Ursachen des Elektrodeneffekts

Durch die Annahme einer Änderung des Brechungsindex der Zinndioxid-Elektroden-schicht bei Veränderung eines eingestellten Elektrodenpotentials können die experimentell beobachteten Erscheinungen befriedigend beschrieben werden, die Frage nach der eigentlichen Ursache des Effekts wird jedoch dadurch nicht beantwortet.

Für den in den Untersuchungen benutzten Wellenlängenbereich erhält man den Brechungsindex bei Absorption durch freie Elektronen (des Metalls bzw. Halbleiters) aus der Formel (25):

$$n^2 = \epsilon - n^0 e^2 / (\epsilon_m \omega^2) \quad (25)$$

Die Dielektrizitätskonstante ϵ gibt das in Abwesenheit von Ladungsträgern zu erwartende optische Verhalten wieder. Bei einer Änderung des Elektrodenpotentials um +990mV läßt sich der Elektrodeneffekt rechnerisch durch eine Erhöhung der Brechzahl um 0,02% beschreiben; nach Formel (25) entspricht dies einer Erniedrigung der Ladungsträgerkonzentration n^0 .

Zwischen Brechzahländerung und Änderung der Ladungsträgerkonzentration besteht nach (25) der Zusammenhang

$$\Delta n^0/n^0 = (1 - (1 + \Delta n/n)^2) \cdot n^2 / (\epsilon - n^2) \quad (26)$$

Mit $\Delta n/n = 0,02\%$, den Werten $\epsilon = \epsilon_{\text{statisch}} = 24$ und $n = 1,88$ folgt $\Delta n^0/n^0 = -0,007\%$, was einer geringen Verschiebung der Ladungen in der Halbleiterelektrode gegeneinander, d.h. einer Polarisierung der Ladungsverteilung entsprechend der anliegenden Spannung gleichkommt.

Die Annahme einer Brechzahländerung auf Grund einer Ladungsträgerverarmung kann aber nicht alle Eigenarten des Elektrodeneffekts befriedigend beschreiben. Mit wachsender Wellenlänge scheint eine weitere potentialabhängige Änderung des Systems an Bedeutung zu gewinnen, was sich vor allem darin äußert, daß zur Beschreibung des Elektrodeneffekts durch eine Brechungsindexzunahme eine mit der Wellenlänge immer stärker zunehmende Brechzahl (siehe Abb.25) angenommen werden muß im Widerspruch zu Theorie und Messungen [38]. Die zusätzliche Systemänderung bewirkt eine mit wachsender Wellenlänge größer werdende Zunahme der Intensität des reflektierten Lichts bei Potentialerhöhungen; diese Erscheinung überlagert sich dem brechzahlabhängigen Interferenzeffekt, so daß dieser allein bei größeren Wellenlängen zur Beschreibung nicht ausreicht. Möglicher Weise besteht ein Zusammenhang mit der Absorption in der Zinndioxidschicht, da der Absorptionsindex ab 600nm Wellenlänge zuzunehmen beginnt, demgleichen Wellenlängenbereich, in dem die mit Brechzahländerungen nur schlecht erklärlichen Abweichungen im Elektrodeneffekt beginnen.

Anmerkung zu Abb.25, Seite 49:

Für Wellenlängen größer als 600nm stimmt der hier dargestellte Verlauf des Brechungsindex mit anderweitig veröffentlichten Messungen [38] nicht überein. Die Ursachen des Elektrodeneffektes scheinen so von der Wellenlänge des benutzten Lichts abzuhängen, daß eine Beschreibung durch eine dem ursprünglichen Brechungsindex proportionale Änderung der Brechzahl im ganzen beobachteten Wellenlängenintervall nicht möglich ist. Der zwischen 600nm und 700nm gestrichelt gezeichnete Verlauf der Brechzahl dient daher nur der formalen Beschreibung des Effekts, so daß eine in diesem Wellenlängenbereich eigentlich notwendig werdende Erweiterung der Berechnungsgrundlagen entfallen kann.

G. Theorie reaktionskinetischer Untersuchungen mit der IRS-Methode bei galvanostatischer Oxidation einer Ausgangssubstanz

§1 Voraussetzungen für die mathematische Behandlung

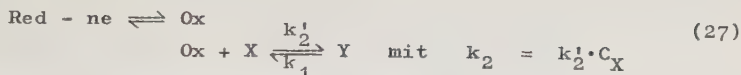
Entsprechend Formel (10) bzw. (12) ist unter Bedingungen, deren Verwirklichung im allgemeinen möglich ist, die Absorption der Konzentration des absorbierenden Stoffes in der Elektrolytlösung vor der Elektrodenoberfläche proportional. Zur Aufklärung der Kinetik elektrochemischer Vorgänge verfolgt man daher zeitliche Absorptionsänderungen und damit eine der Oberflächenkonzentration der untersuchten Substanz proportionale Größe. Man kann für verschiedene kinetische Modellvorstellungen und Versuchsbedingungen die Konzentrations-Zeitkurven der beteiligten Stoffe berechnen und aus dem Vergleich mit den Versuchsergebnissen das für das wirkliche System am besten zutreffende Modell auswählen sowie die entsprechenden kinetischen Parameter bestimmen. In [27] wird die Abhängigkeit der Konzentration der beteiligten Stoffe an der Elektrodenoberfläche von der Zeit für verschiedene Reaktionsschemata und eine allgemeine Stromzeitfunktion $i(t)$ bei elektrochemischer Reduktion einer Ausgangssubstanz berechnet. Dabei werden übliche Voraussetzungen gemacht, so die Gültigkeit des Fickschen Gesetzes für jede beteiligte Substanz, semi-infinite Diffusion, Massentransport nur durch Diffusion, chemisches Gleichgewicht in der Lösung zur Zeit $t = 0$, vernachlässigbare Adsorptionseffekte.*

§2 Elektrochemische Oxidation mit nachgelagertem Gleichgewicht

Für eine elektrochemische Oxidation als Primärschritt können die Ergebnisse von [27] übernommen werden, wenn reduzierte und oxidierte Substanz in den Gleichungen vertauscht werden.

* Die Formeln gelten nur für $t < \text{Transitionszeit}$

Für das Reaktionsschema



wobei Red die reduzierte, Ox die oxidierte Substanz ist, X im Überschuß vorhanden sein soll und Y aus Ox und X mit der Geschwindigkeitskonstante k_2' gebildet wird und mit k_1 zurück reagiert, erhält man nach [27] folgendes Differentialgleichungssystem

$$\partial C_R / \partial t = D_R \partial^2 C_R / \partial x^2 \quad (28)$$

$$\partial C_O / \partial t = D_O \partial^2 C_O / \partial x^2 + k_1 C_Y - k_2 C_O \quad (29)$$

$$\partial C_Y / \partial t = D_Y \partial^2 C_Y / \partial x^2 - k_1 C_Y + k_2 C_O \quad (30)$$

mit den Rand- und Anfangsbedingungen

$$t = 0, \text{ für alle } x: C_R = C_R^* \quad (31)$$

$$C_O = C_Y = 0$$

$$t > 0, x \rightarrow \infty : C_R \rightarrow C_R^* \quad (32)$$

$$C_O, C_Y \rightarrow 0$$

$$t > 0, x = 0 : D_R (\partial C_R / \partial x) + D_O (\partial C_O / \partial x) = 0$$

$$D_R (\partial C_R / \partial x) = -i(t) / (nF) \quad (33)$$

$$D_Y (\partial C_Y / \partial x) = 0$$

Die C_j sind die Konzentrationen der beteiligten Stoffe, D_j ihre Diffusionskoeffizienten, x ist die Ortskoordinate, t die Zeit und k_2 das Produkt aus k_2' und C_X . Mit den Abkürzungen

$$\underline{k} = k_1 + k_2 \quad K = k_1 / k_2 \quad (34)$$

und der Vereinfachung $D_0 = D_Y$ erhält man die Ausdrücke für die Konzentrationen an der Elektrodenoberfläche

$$C_Y^0 = \frac{1}{(1+K)nFD_0^{1/2}} \cdot \left(\int_0^t i(t-u) \cdot (\pi u)^{-1/2} du - \int_0^t e^{-\frac{K}{\pi} u} \cdot i(t-u) \cdot (\pi u)^{-1/2} du \right) \quad (35)'$$

$$C_O^0 = \frac{1}{(1+K)nFD_0^{1/2}} \cdot \left(K \int_0^t i(t-u) \cdot (\pi u)^{-1/2} du + \int_0^t e^{-\frac{K}{\pi} u} \cdot i(t-u) \cdot (\pi u)^{-1/2} du \right) \quad (36)'$$

$$C_R^0 = C_R^* - \frac{1}{nFD_R^{1/2}} \int_0^t i(t-u) \cdot (\pi u)^{-1/2} du \quad (37)'$$

Die Formeln gelten für beliebige Stromdichten $i(t)$. Im galvanostatischen Fall vereinfachen sich (35)' bis (37)': Es gilt

$$i(t) = 0 \quad \text{für} \quad t = 0 \quad (38)$$

$$i(t) = i_0 \quad \text{für} \quad t > 0$$

Damit kann man die Integrationen durchführen und erhält

$$C_Y^0 = \frac{i_0}{(1+K)nFD_0^{1/2}} (2(t/\pi)^{1/2} - (1/\underline{K})^{1/2} \cdot \text{erf}(\underline{K}t)^{1/2}) \quad (35)$$

$$C_O^0 = \frac{i_0}{(1+K)nFD_0^{1/2}} (2K(t/\pi)^{1/2} + (1/\underline{K})^{1/2} \cdot \text{erf}(\underline{K}t)^{1/2}) \quad (36)$$

$$C_R^0 = C_R^* - \frac{i_0}{nFD_R^{1/2}} (t/\pi)^{1/2} \quad (37)$$

wobei die Fehlerfunktion $\text{erf}(x)$ definiert ist durch $\text{erf}(x) = 2\pi^{-1/2} \int_0^x \exp(u^2) du$. Trägt man die Konzentrationen bzw. ihnen proportionale Größen, z.B. die Absorption A gegen $t^{1/2}$ auf, so erhält man für C_R^0 eine Gerade mit der Steigung

$$S_R \propto i_0 / (nFD_R^{1/2}) \quad (39)$$

und dem Ordinatenschnittpunkt C_R^* . Für sehr große Zeiten t wird die Funktion $\text{erf}(\underline{k}t)^{1/2} = 1$, so daß dann die Oberflächenkonzentration und die Absorption der oxidierten Substanz durch eine Gerade

$$A_0 = A_0^0 (2K(t/\pi)^{1/2} + (1/\underline{k})^{1/2}) \quad (40)$$

mit der Steigung

$$S_0^\infty = A_0^0 \cdot 2K\pi^{-1/2} \quad (41)$$

dargestellt wird. Für kleine t biegt die Konzentrationskurve $(t^{1/2})$ ab und trifft auf den Nullpunkt mit der Steigung

$$S_0^0 = A_0^0 \cdot 2(K+1)\pi^{-1/2} \quad (42)$$

Die Konzentrations-Achse wird von der asymptotischen Geraden (40) im Punkte $A_0' = A_0^0 \underline{k}^{-1/2}$ geschnitten. Aus den Beziehungen (40) bis (42) bekommt man die kinetischen Parameter und den Proportionalitätsfaktor A_0^0 :

$$\underline{k} = \pi/4 \cdot (S_0^0 - S_0') A_0'^{-2} \quad (43)$$

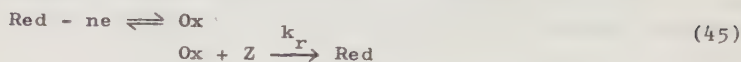
$$K = 1/(S_0^0/S_0' - 1) \quad (44)$$

Ähnlich kann man mit der Substanz Y und der durch sie hervorgerufenen Absorption A_Y verfahren, um $\underline{k}$ zu bestimmen. Der schematische Verlauf der Konzentrationen der drei Substanzen Red, Ox und Y bzw. der zu erwartenden Absorptionsänderung ist in Abb.26, Reaktionsschema 1 dargestellt. Gestrichelt gezeichnet sind die asymptotischen Geraden.

§3 Elektrochemische Oxidation mit homogener Rückreaktion

Reaktionsschema 2 in Abb.26 besteht aus einer elektrochemischen

Oxidation und einer Rückreaktion



mit der Substanz Z im Überschuß. Für die galvanostatischen Bedingungen (38) ergeben sich die Oberflächenkonzentrationen abhängig von der Zeit zu

$$C_R^o = C_R^* - \frac{i_o}{nF(k_r D)^{1/2}} \operatorname{erf}(k_r t)^{1/2} \quad (46)$$

$$C_O^o = \frac{i_o}{nF(k_r D)^{1/2}} \operatorname{erf}(k_r t)^{1/2} \quad (47)$$

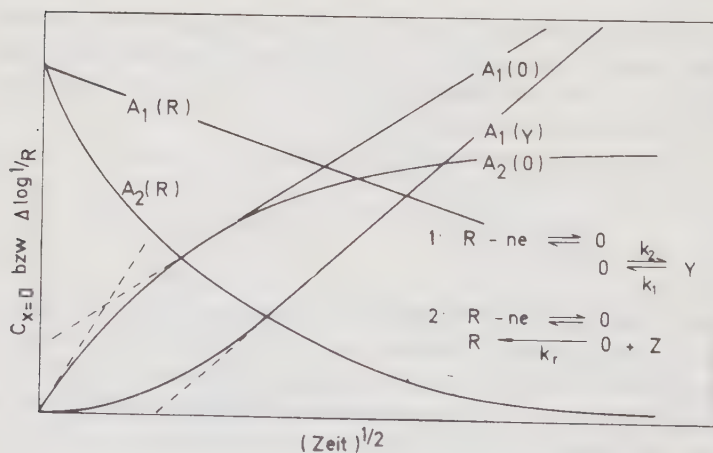


Abb.26 Konzentrationen der Substanzen an der Elektrodenoberfläche für die eingezeichneten Reaktionsschemata und galvanostatische Bedingungen bzw. die mit der IRS-Methode beobachteten Absorptionsänderungen bei gefärbten Substanzen
Im Vergleich zum Text gilt für die Bezeichnungen:
 $A_1(0) \propto C_O^o$; $A_1(R) \propto C_R^o$; $A_1(Y) \propto C_Y^o$

§4 Grenzfälle der besprochenen Reaktionsschemata

Mit bestimmten Annahmen über die Geschwindigkeitskonstanten erhält man Grenzfälle der Reaktionsschemata (27) und (45). Wird die Geschwindigkeitskonstante k_2 in Schema (27) oder k_R in (45) Null gesetzt, so ergibt sich die einfache Redoxreaktion



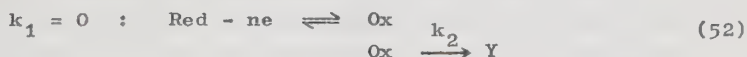
Die Oberflächenkonzentrationen erhält man unter Berücksichtigung der sich für $k_R, k_2 \rightarrow 0$ ergebenden Grenzwerte von K und der Fehlerfunktion zu

$$C_Y^o \longrightarrow 0 \quad (49)$$

$$C_O^o \longrightarrow 2i_o \cdot (t/\pi)^{1/2} / (nFD_O^{1/2}) \quad (50)$$

$$C_R^o \longrightarrow C_R^* - 2i_o \cdot (t/\pi)^{1/2} / (nFD_R^{1/2}) \quad (51)$$

Unterbleibt im Schema (27) die Rückreaktion, so bekommt man folgende Reaktionsgleichungen



und als Lösung für die Oberflächenkonzentrationen

$$C_Y^o \propto 2(t/\pi)^{1/2} - (1/k_2)^{1/2} \cdot \text{erf}(k_2 t)^{1/2} \quad (53)$$

$$C_O^o \propto (1/k_2)^{1/2} \cdot \text{erf}(k_2 t)^{1/2} \quad (54)$$

$$C_R^o = C_R^* - \text{const} \cdot t^{1/2} \quad (55)$$

Formal unterscheidet sich Gleichung (54) für die Oberflächenkonzentration der Substanz Ox nicht von Gleichung (47) des Reaktionsschemas (45).

§5 Nachweisgrenzen für die Reaktionsschemata

Die Möglichkeit, ein bestimmtes Reaktionsschema nachzuweisen, wird durch die Meßzeiten gegeben. Die untere Zeitgrenze liegt, durch Apparatedämpfung hervorgerufen, bei 1,5sec, die obere Grenze wird mit 60sec angenommen, da bei längeren Zeiten Störungen der Diffusion durch Konvektion auftreten können. Die Konzentrationen der Stoffe Ox und Red werden für die Reaktion (48) durch Geraden beschrieben, wenn sie gegen $t^{1/2}$ aufgetragen werden. Liegt die Reaktion (45) vor, so muß $k_r = 0,001\text{sec}^{-1}$ sein, um eine Abweichung vom Fall der Geraden hervorzurufen, die über der Nachweisgrenze von 5% bei $t = 60\text{sec}$ liegt. Eine Unterscheidung des Reaktionsschemas (27) von (45) oder (48) in Bezug auf die Substanz Ox kann nur für bestimmte Bereiche und Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 getroffen werden. Für $k_1/k_2 \geq 10$ besteht innerhalb der Meßgenauigkeit kein Unterschied zwischen (27) und (48). Ist $k_1/k_2 \approx 1$ und $k_1+k_2 = 0,1\dots1\text{sec}^{-1}$, so ähnelt die $C_0\{t^{1/2}\}$ -Kurve von Reaktionsschema (27) der Kurve für C_0 von (45). Kleine Werte $k_1/k_2 \leq 0,1$ in Verbindung mit $1\text{sec}^{-1} < k_1+k_2 < 2\text{sec}^{-1}$ weisen zwar auf Schema (27) hin, die Bestimmung von k_1 und k_2 wird aber unsicher. Am besten lassen sich die Konstanten des Schemas (27) bestimmen, wenn gilt $k_1/k_2 = 0,05\dots0,15$ und $k_1+k_2 = 0,05\dots1\text{sec}^{-1}$.

H. Untersuchung der Oxidation des Phenidons mit der IRS-Methode

§1 Die Absorption bei linear ansteigendem Potential. Irreversibler Effekt

Die Oxidation des 1-Phenylpyrazolidon-(3) (Phenidon), einer in der photographischen Technik verwendeten Entwicklersubstanz, wurde bereits mehrfach untersucht, ohne bisher in allen Einzelheiten geklärt zu werden, wie aus [28] und der dort aufgeführten Literatur hervorgeht. Primär geht das Phenidon bei der Oxidation in einem Einelektronenschritt in ein orange gefärbtes Radikal über, aus dem weitere Oxidationsprodukte entstehen. Besonderes Interesse gilt der Frage, ob das Radikal alleiniges Produkt des primären Oxidationsschrittes ist oder ob dabei verschiedene Substanzen nebeneinander entstehen. Die Messungen wurden meist mit sauren bis neutralen wässrigen Lösungen durchgeführt, da dann die Oxidation des Phenidons durch Luftsauerstoff nicht so schnell erfolgt wie im alkalischen pH-Bereich.

Legt man eine neue Zinndioxydelektrode in einer Phenidone-lösung eine gegen die Kalomelelektrode mit der Zeit linear ansteigende Spannung an, so erhält man für die auftretende Absorptionsänderung und den durch die Elektrode fließenden Strom die in Abb.27 dargestellten Kurven. Die Registrierung der Absorption erfolgte bei $\lambda = 520\text{nm}$, was dem Extinktionsmaximum des Radikals entspricht, mit senkrecht polarisiertem Licht. Nachdem der Strom eine (schwach ausgeprägte) Stufe durchläuft, erreicht er ein Maximum und fällt dann wieder ab. Diese Form der Stromzeitkurve ist zu erwarten für zwei aufeinanderfolgende Oxidationen [29], wobei wegen der schwachen Ausprägung der ersten Stufe die Oxidationspotentiale nahe beieinander liegen müssen. Die Absorptionsänderung zeigt eine ähnliche Stufe, steigt dann aber weiter steil an. Wird wieder das Anfangspotential eingeschaltet, so geht die Absorptionsänderung nicht mehr auf Null zurück. Wiederholt man die

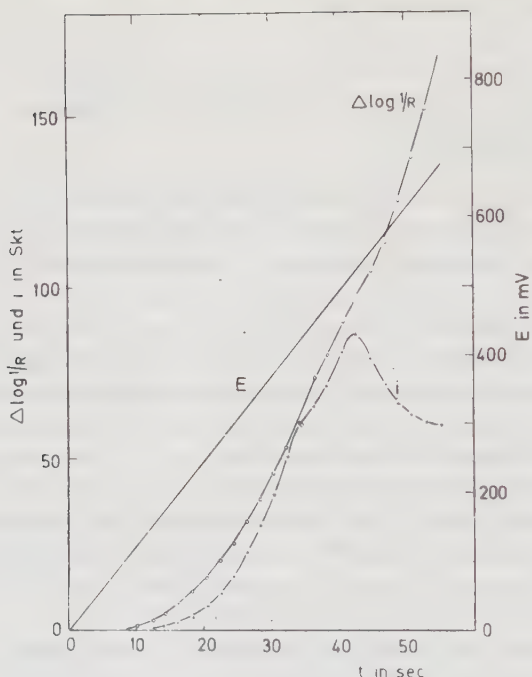


Abb.27 Absorptionsänderung, Potential- und Stromverlauf für die Oxidation von Phenidon
 2,5mM Phenidon in 1M NaClO₄, 1mM HClO₄
 $\alpha = 18,6^\circ$; E_1 ; 6 Reflexionen
 $\lambda = 520\text{nm}$

Prozedur, so setzt die erste Stufe immer später ein und verschwindet schließlich, die verbleibende irreversible Absorptionsänderung wird immer größer. Die jetzt auftretenden Absorptionsänderungen beim Erhöhen des Potentials sind nahezu unabhängig von der Wellenlänge und vom Polarisationszustand des Lichts. Baut man die IRS-Elektrode aus, so findet man auf ihr eine dünne Schicht einer wasserunlöslichen bräunlich gefärbten Substanz, welche die Elektrode für weitere Messungen unbrauchbar macht. Da sich diese Substanz in Aceton oder Alkohol gut löst, kann die Elektrode durch 5-minütiges Füllen

der Zelle mit Aceton, mit Äthanol und anschließendes Spülen mit Äthanol und Trocknen mit Stickstoff wieder regeneriert werden.

§2 Das Phenidonradikal-Spektrum

Begnügt man sich mit Potentialwerten, die der ersten Stufe in der Absorption entsprechen, so treten die irreversiblen Absorptionsänderungen nur sehr schwach auf und es genügt, die Elektrode jeweils nach mehreren Messungen durch Waschen mit Aceton und Äthanol zu säubern. Die Absorptionsänderung ist jetzt stark wellenlängenabhängig. Man erhält das Spektrum der Abb.28. Die Meßwerte stellen die Absorption jeweils 5sec nach Einschalten des Stroms bei galvanostatischer Versuchsdurchführung dar. Da sowohl Stromdichte als auch pH-Wert und damit n_L variiert wurden, stimmen die Absolutwerte der drei Meßreihen nicht überein; deshalb sind die maximalen Absorptionswerte auf 1 normiert. Stromdichte und pH-Wert betragen $i = 60\mu\text{Acm}^{-2}$ und $\text{pH} = 1,10$, $i = 62\mu\text{Acm}^{-2}$ und $\text{pH} = 2,66$ und $i = 186\mu\text{Acm}^{-2}$ und $\text{pH} = 6,92$. Unabhängig vom pH-Wert findet man als Spektrum des primären Oxidationsproduktes das schon bekannte Radikalspektrum [28].

§3 Versuche zur Kinetik der Phenidonoxidation

Durch Verfolgen der Absorptions-Zeitkurve mit der Wellenlänge als Parameter kann versucht werden, zu klären, ob das beobachtete Spektrum des Produktes des primären Oxidationsschritts zu einer einheitlichen Substanz gehört und ob das Radikal das unmittelbare Folgeprodukt der Oxidation ist. Für jede Wellenlänge entspricht das zeitliche Absorptionsverhalten bis auf die Unterschiede in der Größe der Absorptionsänderung der Kurve der Meßpunkte der Abb.29. Für den hier aufgenommenen Bereich gehört daher das Spektrum zu einer einheitlichen Substanz. Die Form der Absorption($t^{1/2}$)-Kurve kann mit $A_1(0)$ oder $A_2(0)$ der Abb.26 verglichen werden, keinesfalls mit $A_1(Y)$. Daraus

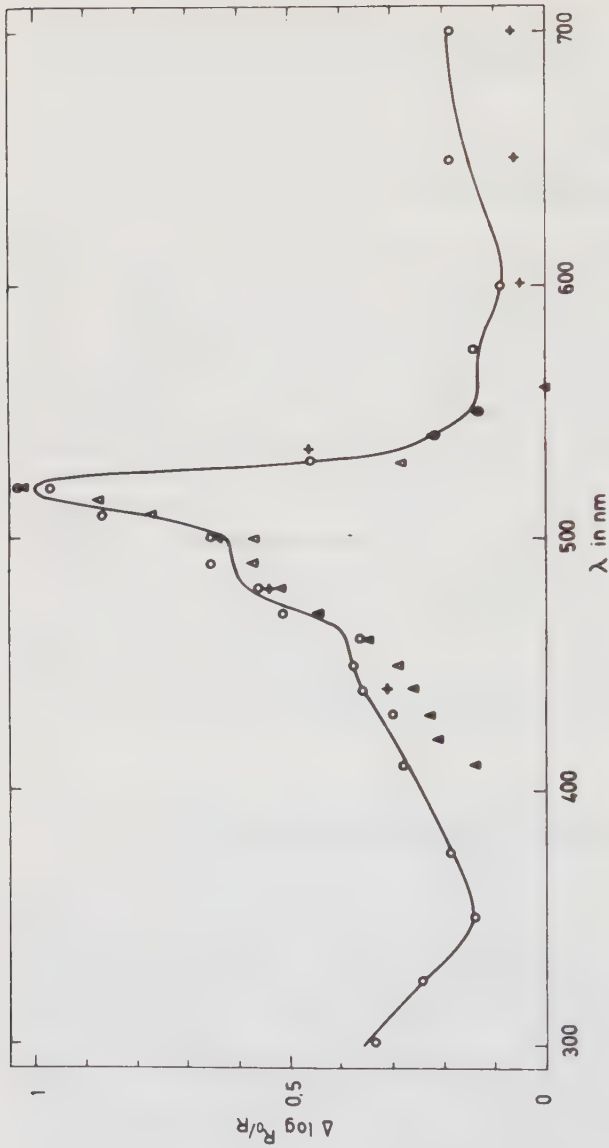


Abb. 28 Spektrum des Phenonradikals
 2,5mM Phenidon in 1M NaClO_4 , HClO_4
 o: pH = 2,66; Δ : pH = 1,10; +: pH = 6,92
 $\alpha = 18,6^\circ$; $\overline{E}_{\parallel}$; 6 Reflexionen

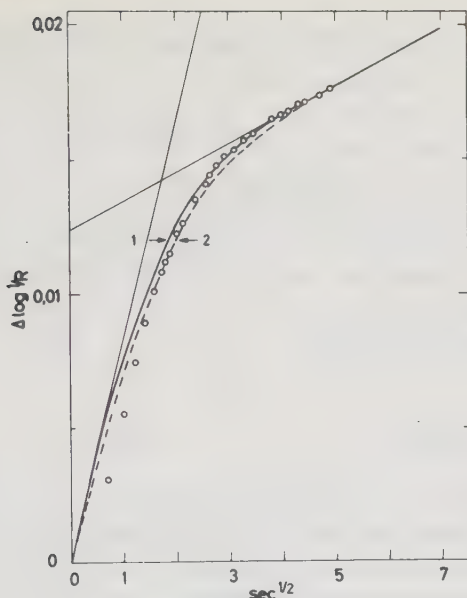


Abb.29 Oxidation des Phenidons, zeitlicher Verlauf der Absorptionsänderung bei $\lambda = 520\text{nm}$
 2,5mM Phenidon in 1M NaClO_4 , 1mM HClO_4
 $\alpha = 18,6^\circ$; $E_{\parallel}$; 6 Reflexionen
 Ausgezogene Kurven nach Gleichung (29) berechnet

ergibt sich innerhalb der Meßgrenzen, daß das Radikal das primäre Oxidationsprodukt, nicht ein Folgeprodukt ist. Weiter folgt unmittelbar aus der deutlich sichtbaren starken Krümmung der Kurve, daß das primäre Oxidationsprodukt nicht den Endzustand darstellt sondern weiterreagiert. Die Kurven 1 und 2 sind der Versuch, die Meßwerte durch das Reaktionsschema (27), Gleichung (29) zu beschreiben. Für Kurve 1 gilt die Gleichung $A(1) = 0,00627\text{sec}^{-1/2} \cdot (0,169t^{1/2} + 1,98\text{sec}^{1/2} \cdot \text{erf}(0,505\text{sec}^{-1/2}t^{1/2}))$; daraus folgt $k_1 = 0,033\text{sec}^{-1}$ und $k_2 = 0,22\text{sec}^{-1}$. Kurve 2 wird durch die Gleichung $A(2) = 0,00546\text{sec}^{-1/2} \cdot (0,188t^{1/2} + 2,2\text{sec}^{1/2} \cdot \text{erf}(0,455\text{sec}^{-1/2}t^{1/2}))$ beschrieben mit $k_1 = 0,030\text{sec}^{-1}$ und $k_2 = 0,18\text{sec}^{-1}$. Die Abweichungen bis ungefähr $t^{1/2} = 1,5\text{sec}^{1/2}$ sind meßtechnisch bedingt und für die Kinetik ohne Bedeutung. Jedoch auch für

größere Zeiten lassen sich die Meßpunkte mit keiner der beiden Kurven gut beschreiben, auch für andere Wertepaare k_1 und k_2 oder bei einer Beschreibung nach Gleichung (47) ist die Übereinstimmung nicht besser. Nach den in [28] wiedergegebenen Ergebnissen reagiert das Radikal in einer Reaktion zweiter Ordnung unter Disproportionierung zu Phenidon und anderen Produkten weiter, Endprodukt der Reaktion ist 1-Phenyl-3-hydroxypyrazol. Verständlich ist daher, daß sowohl Modell (27) als auch (45) viel zu einfach sind, um die Meßergebnisse quantitativ beschreiben zu können.

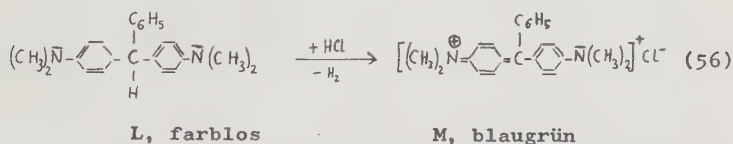
§4 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß bei der Oxidation des Phenidons zwischen $\text{pH} = 1,1$ und $6,9$ im ersten Schritt als einzige gefärbte Substanz das Phenidonradikal entsteht und anschließend weiterreagiert. Bei etwas höherem Potential entsteht im gleichen pH-Bereich eine andere ihrer Zusammensetzung nach nicht bekannte Substanz, die, wasserunlöslich, die Zinndioxidelektrode durch Adsorption verunreinigt, so daß weitere Messungen nicht möglich sind. Ob dies über das Radikal als Zwischenstufe oder direkt aus Phenidon geschieht, kann hier nicht entschieden werden.

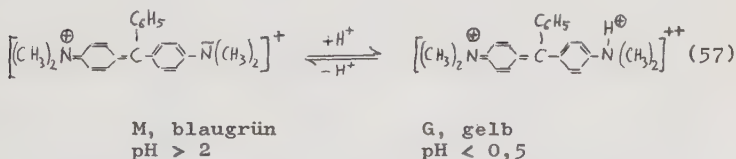
I. Die Oxidation der Leukobase des Malachitgrüns

§1 Das Spektrum des Malachitgrüns

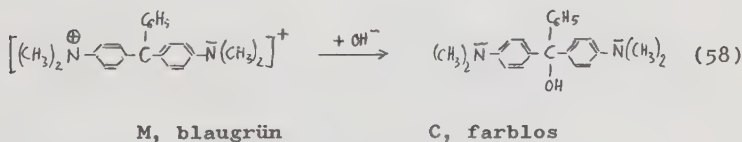
Durch Oxidation seiner farblosen Leukobase, des Bis-(p-dimethylaminophenyl)-phenylmethans (L) entsteht der Triphenylmethanfarbstoff Malachitgrün (M):



Lösungen von Malachitgrün sind blaugrün mit einem Extinktionsmaximum bei 618nm und einem zweiten kleineren bei 430nm, (Abb.30, Kurve T). Durch Protonenanlagerung an M entsteht in saurem Medium eine nur bei 430nm absorbierende gelb gefärbte Form des Malachitgrüns (G):



In alkalischer Lösung bildet sich aus Malachitgrün die farblose Carbinolbase (C):



Die Reaktion (57) wird durch Abb.30 veranschaulicht. Die Reaktionen (56) bis (58) können in folgendem Schema zusammengefaßt werden:

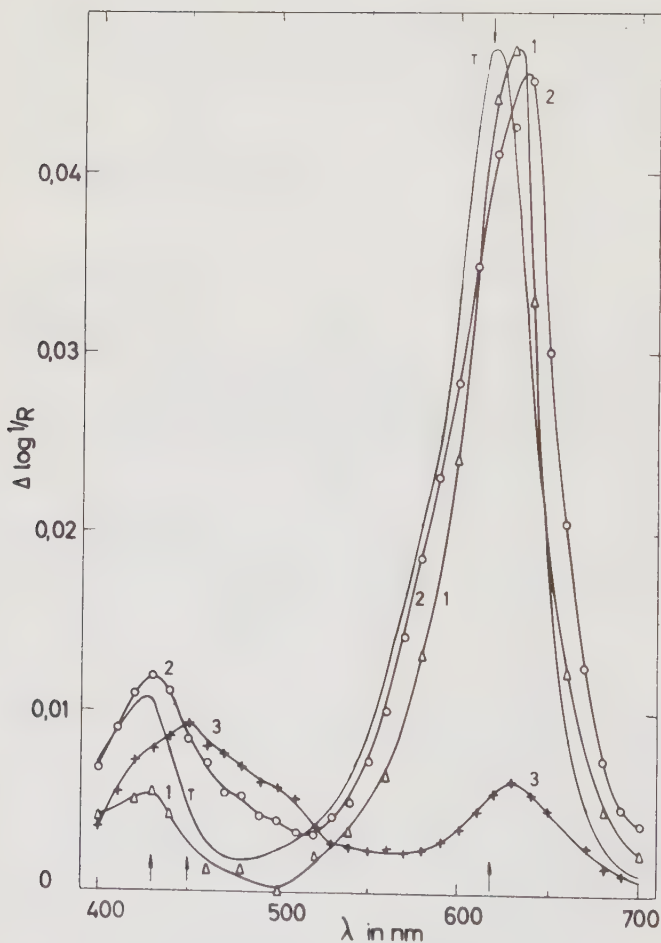
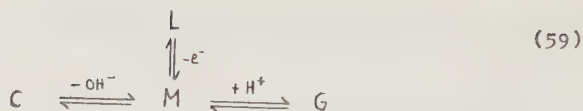


Abb.30 IRS-Spektren der elektrochemisch erzeugten Substanzen M und G im Vergleich zum Transmissionspektrum (normiert) von M
T: Transmissionspektrum, M in C_2H_5OH , 0,5M $NaClO_4$
1. M in C_2H_5OH , 0,5M $NaClO_4$; $\alpha = 14,5^\circ$; $E_{||}$
2. M in H_2O , 0,05M HCl , 0,95M KCl ; $\alpha = 18,6^\circ$; $E_{||}$
3. G in H_2O , 1M HCl ; $\alpha = 18,6^\circ$; $E_{||}$

Abb.30 zeigt die IRS-Spektren für verschiedene Lösungen und pH-Werte, wie man sie bei der Oxidation der Leukobase erhält. Die Meßpunkte stellen die Absorptionsänderung nach 10sec bei galvanostatischer Oxidation dar. Bei Kurve 1 war die Leukobase in Äthanol gelöst, die Stromdichte betrug $38\mu\text{Acm}^{-2}$, der Einfallswinkel $\alpha = 14,5^\circ$. Kurve 2 stellt das Ergebnis für 0,05-molare wässrige HCl-Lösung dar, bei Kurve 3 war der Leitelektrolyt 1M HCl, bei beiden Meßkurven war $i = 18\mu\text{Acm}^{-2}$ und $\alpha = 18,6^\circ$. Spektrum Nr. 1 hat ein Maximum der Absorption bei 630nm und ein zweites kleineres bei 430nm und entspricht der reinen Substanz M [30]. Ähnlich ist Spektrum Nr.2, hier tritt das Maximum bei 430nm stärker hervor: Neben M befindet sich schon ein Teil des Malachitgrüns in Form von G in der Lösung. In der stark sauren Lösung, Kurve 3, liegt größtenteils die Form G vor, obwohl das Maximum bei 630nm noch nicht ganz verschwunden ist. Erst in sehr starken Säurelösungen läßt sich bei 620nm keine Extinktion mehr feststellen [30]. Das kurzwellige Maximum verschiebt sich mit fallendem pH-Wert zu größeren Wellenlängen (Pfeile in Abb.30) [30]. Bei reaktionskinetischen Beobachtungen wird die Verfolgung der Absorptionsänderungen bei $\lambda = 630\text{nm}$ leichter zu übersehende Ergebnisse liefern als bei $\lambda = 430\text{nm}$, da bei 630nm nur M absorbiert, bei 430nm hingegen M und G.

§2 Kinetische Messungen in saurer wässriger Leitelektrolytlösung

Die Aufnahme von Absorptions-Zeitkurven mit galvanostatischer Oxidation der Leukobase bei der Wellenlänge 430nm bringt wegen der kleinen Absorptionsänderungen nicht sehr genaue Ergebnisse. Die Absorptions-Zeitkurven wurden für wässrige Lösungen mit HCl-Konzentrationen von 50mM bis 1M während der galvanostatischen Oxidation mit einer Stromdichte von $19\mu\text{Acm}^{-2}$ aufgenommen. Sie können durch Kurven der Formel (29), also durch Reaktionsschema (27) angeglichen werden (siehe Abb.26, Kurve $A_1(0)$). Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 für zwei Säurekonzentrationen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Während die Konstante k_1 unabhängig vom pH-Wert bleibt, fällt k_2 leicht mit steigender Säurekonzentration, die Veränderung bleibt aber innerhalb der Fehlerbreite von $0,008\text{sec}^{-1}$.

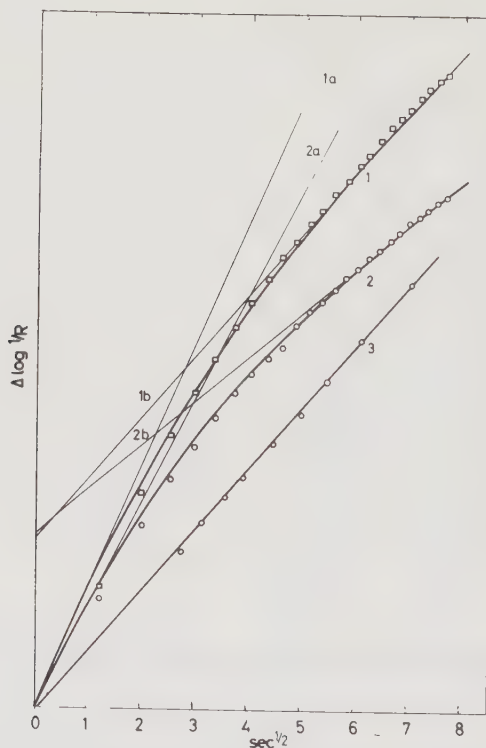


Abb.31 Oxidation der Leukobase des Malachitgrüns, zeitlicher Verlauf der Absorptionsänderung bei $\lambda = 630\text{nm}$

1. 10mM Leukobase in $0,5\text{M}$ HCl; $\alpha = 18,6^\circ$; $\frac{E_{\parallel}}{E_{\perp}}$
2. 10mM Leukobase in $0,05\text{M}$ HCl; $\alpha = 18,6^\circ$; $\frac{E_{\parallel}}{E_{\perp}}$
3. Vergleichskurve der Oxidation von o-Tolidin in 1M HCl

Für die Wellenlänge 630nm ist wegen der hohen Absorption eine genauere Auswertung der Messungen möglich. Auch hier war die Stromdichte $19\mu\text{Acm}^{-2}$. In Abb.31 sind die Werte für die Messun-

gen mit $C_{HCl} = 0,5M$ (Nr.1) und $C_{HCl} = 0,05M$ (Nr.2) angegeben. Um zu zeigen, daß die gefundenen Kurven wirklich durch das Reaktionssystem bedingt sind, ist die Gerade 3 eingezeichnet, welche die galvanostatische Oxidation von o-Tolidin in 1M HCl wiedergibt. Für diesen pH-Wert reagiert o-Tolidin nach Schema (48) [4], die Gerade wird durch (50) beschrieben. Die ausgezogenen Kurven sind nach (29), Sochema (27) berechnet (vergleiche Abb.26, Kurve $A_1(0)$), Kurve 1 erhält man durch $A(1) = 0,00183sec^{-1/2}(1,127t^{1/2} + 3,89sec^{1/2} \cdot erf(0,258sec^{-1/2}t^{1/2}))$, Kurve 2 durch $A(2) = 0,00988sec^{-1/2}(0,828t^{1/2} + 3,33sec^{1/2} \cdot erf(0,3sec^{-1/2}t^{1/2}))$; die für beide Kurven daraus berechneten Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 der Hin- und Rückreaktion sowie aus Messungen mit anderen pH-Werten gewonnene Daten sind in Tabelle 2 enthalten. Aus ihr geht hervor, daß die Messungen bei 630nm die Abnahme der Konstanten k_2 mit zunehmender Säurekonzentration, die bei 430nm vermutet wurde, sowie die Konstanz von k_1 bestätigen. Die in Abb.31 mit 1a bzw. 2a gekennzeichneten Geraden geben die Nullpunktsteigung S_0^0 (42) der Kurven (36) an, 1b bzw. 2b sind die asymptotischen Geraden (40), in welche die Kurven für große Zeiten übergehen.

Tabelle 2 Geschwindigkeitskonstanten in sec^{-1} in Abhängigkeit von der Säurekonzentration in mM

C_{HCl}	$\lambda = 430nm$		$\lambda = 630nm$	
	100k ₁	100k ₂	100k ₁	100k ₂
50	5±0,8	4±0,8	4±0,8	5±0,8
200	-	-	4,5±0,8	5±0,8
400	5±0,8	3±0,8	-	-
500	-	-	3±0,8	3±0,8
1000	-	-	4±0,8	1,5±0,8

Offenbar reagiert eine der Substanzen weiter und da das schnelle Gleichgewicht $M \rightleftharpoons G$ (57) eingestellt bleibt, werden bei 430nm und bei 630nm innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Werte

für die Geschwindigkeitskonstanten festgestellt.

§3 Kinetische Messungen in Äthanol/Wasser und Äthanol

Völlig anders verläuft die Absorptions-Zeitkurve bei der galvanostatischen Oxidation der Leukobase in Äthanol oder in einer neutralen Mischung von 50Vol-% Äthanol und 50Vol-% Wasser mit Natriumperchlorat als Leitelektrolyt. Die Meßpunkte in Abb.32 sind hier durch eine Kurve der Gleichung (35) Reaktionsschema (27) anzugleichen (siehe Abb.26, Kurve A₁(Y)):

$$A = 0,0206 \text{sec}^{-1/2} (1,127 t^{1/2} - 0,988 \text{sec}^{1/2} \cdot \text{erf}(0,647 \text{sec}^{-1/2} t^{1/2}))$$

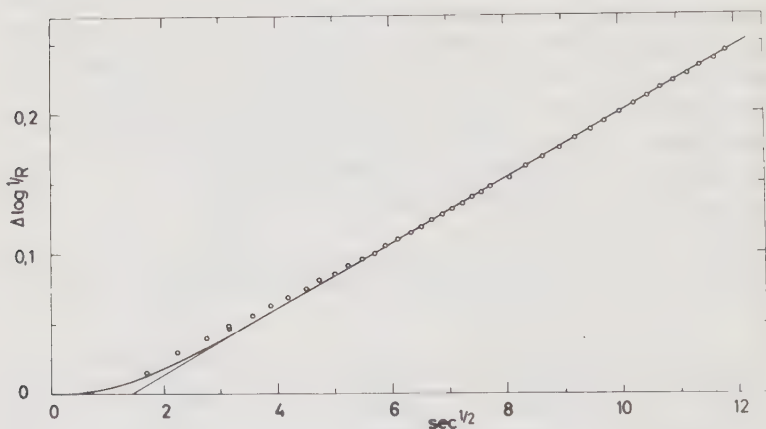


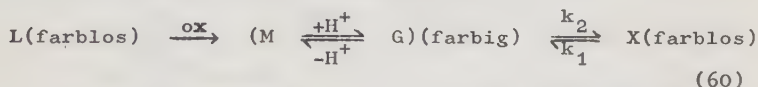
Abb.32 Oxidation der Leukobase des Malachitgrüns, zeitlicher Verlauf der Absorptionsänderung bei $\lambda = 630\text{nm}$
10mM Leukobase in einer Mischung von Äthanol und Wasser zu gleichen Teilen, 0,5M NaClO₄
Ausgezogene Kurve nach (35) berechnet

Aus der berechneten Kurve folgt $k_1 + k_2 = 0,4 \text{sec}^{-1}$. Für kleine Zeiten ist die Übereinstimmung zwischen theoretischer Kurve und Meßwerten schlecht. Dies kann nicht auf die Zeitkonstanten der Apparatur zurückgeführt werden, da dann zu kleine und nicht zu große Werte für die Absorptionsänderung zu erwarten wären.

Eine Beschreibung des Systems nach Gleichung (35) trifft daher nur in erster Näherung zu.

§4 Zusammenfassung der Meßergebnisse. Vergleich mit den Ergebnissen in [34]

Die Meßergebnisse können in folgender Weise zusammengefaßt werden: In wässrigem Medium mit $\text{pH} < 1,5$ beobachtet man die Reaktion

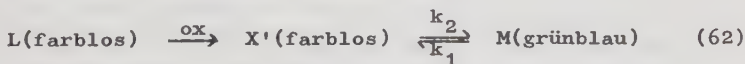


entsprechend Reaktionsschema (27), Gleichung (36). Da sich das protolytische Gleichgewicht $\text{M} \rightleftharpoons \text{G}$ sehr schnell einstellt, sind für die Weiterreaktion nach X folgende Reaktionsschemata möglich:

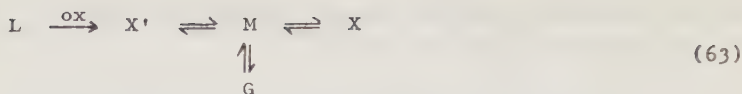


Die in Tabelle 2 besonders für die Messungen bei 630nm Wellenlänge zum Ausdruck kommende schwache Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 in dem Sinne, daß k_2 mit steigender Säurekonzentration abnimmt, scheint nur mit dem ersten Ansatz von (61) vereinbar zu sein.

In neutralen Äthanol-Wassermischungen (1:1) oder in Äthanol können die Meßergebnisse näherungsweise mit Schema (27), Gleichung (35) beschrieben werden:

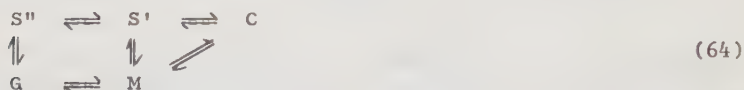


Insgesamt kann das Schema

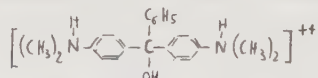


den Messungen entnommen werden, wobei X' bei sauren wässrigen Lösungen nicht beobachtet wird.

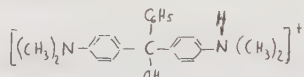
In [34] wurde die Kinetik des Malachitgrüns in wässrigen Lösungen polarographisch untersucht. Dabei wurden die Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten zu dem in [35] vorgeschlagenen Reaktionsschema bestimmt:



Dabei wird vom Verfasser für S'' die Struktur



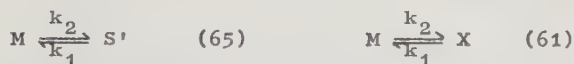
und für S' die Struktur



vorgeschlagen. In Tabelle 3 werden die Zahlenwerte von Geschwindigkeitskonstanten aus [34] mit hier gemessenen verglichen. Die mit * gekennzeichneten Werte liegen außerhalb der Meßgrenzen der Apparatur, so daß sich für die Reaktion $M \rightleftharpoons S'$ entsprechend Gleichung (50) eine Gerade ergeben müßte. Für die Reaktion $G \rightleftharpoons S''$ sollte mit $k_1 \approx 0$ die Meßkurve mit $A_2(0)$, Abb.26, bzw. mit Gleichung (54) übereinstimmen und da auch k_2 nahe an der Meßgrenze liegt, sollten die Abweichungen von einer Geraden im Zeitintervall der Messung nur sehr gering sein. Wie aus dem Vergleich der Tabelle 3 hervorgeht, sind die hier gemessenen Konstanten der Reaktion (61) mindestens um den Faktor 8 größer als die Konstanten der Reaktionen (65) und (66). (61) kann daher mit (65) oder (66) nicht identisch sein, sondern ist ihnen vorgelagert.

Tabelle 3 Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten
(mit 50mM HCl als Leitelektrolyt) mit Werten
aus [34]

Bengtsson [34]



k_1	$0,0051 \text{sec}^{-1}$	$0,04 \text{sec}^{-1}$
k_2	$8 \cdot 10^{-5} \text{sec}^{-1} \quad *$	$0,05 \text{sec}^{-1}$



k_1	$12 \cdot 10^{-5} \text{sec}^{-1} \quad *$
k_2	$0,0027 \text{sec}^{-1}$

Die Reaktion (62) gibt an, daß die Bildung des Malachitgrüns über eine farblose Zwischenstufe X' erfolgt. Da der festgestellte Wert der Konstantensumme $\underline{k}$ schon nahe an der Meßgrenze liegt, könnte eine Erhöhung um den Faktor 2 bewirken, daß die Reaktion nicht mehr beobachtbar ist, so daß X' in saurer wässriger Leitelektrolytlösung in den Meßergebnissen nicht auftritt.

J. Anhang

§1 Chemikalien

Die verwandten Reagenzien, außer Phenidon und der Leukobase des Malachitgrüns, waren Chemikalien der Firma Merck AG, Darmstadt, vom Reinheitsgrad p.a.. Das Phenidon stammte von der Firma Agfa-Gevaert, Leverkusen; es wurde aus CCl_4 umkristallisiert. Die Leukobase des Malachitgrüns wurde entsprechend der Vorschrift in [36] hergestellt, mit Methanol gewaschen, im Wasserstrahlvakuum getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt.

§2 Zinndioxidschichten

Mit Zinndioxid beschichtete Glasplatten wurden uns von der Abteilung Entwicklung Chemie der Firma Siemens AG, Bereich medizinische Technik (Dr. W. Stürmer) zur Verfügung gestellt. Die eigentlichen IRS-Elektroden wurden aus diesen Platten auf das gewünschte Maß zugeschnitten. Das Glas war Borosilikatglas mit einem mittleren Brechungsindex von 1,488. Daneben wurden auch Quarzplatten und Glasplatten (SSK 4 von der Firma Schott & Gen.) verwendet, die bei der Firma Siemens mit Zinndioxid beschichtet wurden.

Die Zinndioxidschichten wurden vor ihrer Verwendung als Elektrode entsprechend den Angaben in [18] mit Äthanol gewaschen und anschließend mit destilliertem Wasser gründlich gespült.

§3 Potentialverlauf auf der Zinndioxidschicht-Elektrode Herleitung in Anlehnung an [24]

Die Elektrodenanordnung besteht aus einer ebenen Zinndioxidschicht-Elektrode (g), in x-Richtung steht ihr eine Metall-

elektrode (M) gleicher Geometrie im Abstand q gegenüber. Die Zinndioxidelektrode hat an ihren Rändern in y -Richtung bei $y = 0$ und bei $y = b$ Stromzuführungen, ihre Ausdehnung in z -Richtung ist l . Der Strom im äußeren Kreis wird mit I_c bezeichnet, I_x ist der Strom durch den Elektrolyten in x -Richtung, I_g der in der Zinndioxidschicht. Zwischen beiden Elektroden besteht am Ort y eine Potentialdifferenz

$$\Delta V = (V_g - V_M)_y \quad (67)$$

Der Strom in der Schicht berechnet sich aus

$$I_g = -l \cdot \int_0^y I_x dy' \quad (68)$$

Im Elektrolyten fließt der Strom

$$I_x = -\Delta V / (\xi_e q) \quad (69)$$

Die Potentialänderung der Halbleiterelektrode in y -Richtung beträgt

$$dV_g = -I_g \xi_g / (hl) \cdot dy \quad (70)$$

Differentiation nach y und Zusammenfassung der Gleichungen (67) bis (70) ergibt

$$d^2 \Delta V / dy^2 + \gamma^2 \Delta V = 0 \quad (71)$$

$$d^2 I_g / dy^2 - \gamma^2 I_g = 0 \quad (72)$$

$$\gamma^2 = \xi_g / (\xi_e h q) \quad (73)$$

Mit den Randbedingungen

$$y = 0 : I_g = -I_c / 2 \quad (74)$$

$$y = b : I_g = +I_c / 2 \quad (75)$$

erhält man die Lösungen

$$I_g = I_c / (4 \sinh(\gamma b/2) \cdot \sinh(\gamma(y-b/2))) \quad (76)$$

$$\Delta V = I_c \cdot \xi_e q \gamma \cdot \cosh(\gamma(y-b/2)) / (4 l \cdot \sinh(\gamma b/2)) \quad (77)$$

Für das Potential auf der Zinndioxid-Elektrodenoberfläche findet man

$$\begin{aligned} V_g &= -\xi_g / (lh) \cdot \int_0^y I_g dy' = \\ &= I_c \xi_g / (4 \gamma lh) \cdot (\coth(\gamma b/2) - \sinh^{-1}(\gamma b/2) \cdot \cosh(\gamma(y-b/2))) = \\ &= \Delta V^0 - \Delta V \end{aligned} \quad (78)$$

Hier bezieht sich das Potential auf den Rand der Elektrode. Gegen eine Bezugselektrode mißt man das Potential

$$V_g = \Delta V^0 - \Delta V + V_o \quad (79) = (17)$$

Die Ableitung der Formeln entspricht bis auf veränderte Randbedingungen dem in [24] beschrittenen Weg.

§4 Rechenprogramm

Die nötigen Berechnungen reflektierter Intensitäten wurden mit dem hier dargestellten Programm auf der Rechanlage CD 3300 des Rechenzentrums der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Das Programm ist in ALGOL 60 verfaßt. Es kann die durchgelassene und die reflektierte Lichtintensität und damit zusammenhängende Größen für zwei Polarisationsrichtungen, beliebigen reellen Brechungsindex der ersten und komplexen Brechungsindex der zweiten und dritten Schicht und für beliebige Einfallswinkel und Wellenlängen berechnen. In der hier vorgestellten Form liefert das Rechenprogramm die Ergebnisse als mit dem Schnelldrucker gezeichnete Diagramme (z.B. Abb.23). Die dazu benötigte Zeichenprozedur ZEIL wurde von [37] übernommen. Einige Unebenheiten des Programms, z.B. die hier nicht nötigen

Umbenennungen $YN1.=N1(/J/)$ usw. wurden aus zeitlichen Gründen nicht abgeändert oder folgen aus der Tatsache, daß durch Einschub oder Entfernen von Programmteilen häufig andere als die hier gezeigten Berechnungen ausgeführt wurden.

ALGOL/MASTER (1.1)

XXXALGOL

```

0** #BEGIN#
#INTEGER#I,J,N.,
#INTEGER#Q.,

#PROCEDURE#W(EN1,EN2,KA,TE,W1,W2),#VALUE#EN1,EN2,KA,TE.,
#REAL#EN1,EN2,KA,TE,W1,W2.,
#BEGIN# #REAL#A,B,C,D,PHI.,
A.#EN2*FN2*(1-KA*KA)-EN1*EN1*SIN(TE)*SIN(TE),
B.#2.*EN2*EN2*KA.,
#IF#A*B*#NOTGREATER#0#THEN# #BEGIN#
10** OUTPUT(61,*(#*(#A*B*H#)*)#),OUTPUT(61,*(#/#)*A*A+B*B,A,B),
A.#2.,#FND.,
C.#SQRT(SQRT(A*A+B*B)),
D.#A/C.,
#IF#A#LESS#0.#THEN#
#BEGIN# #IF#KA#NOTGREATER#0#THEN#
#BEGIN# W1.#0.,W2.#C.,#GOTO#MARKE.,# E N D# # E L S E #
PHI.#0.785398#0.5*ARCTAN(A/C/SQRT(ABS(1-A*A/C/C/C/C)))
.,#END#
#ELSE# PHI.#0.5*ARCTAN(B/A),
20** W1.#C*OS(PHI),
W2.#C*SIN(PHI),
MARKE.,#END#W.,

#PROCEDURE#ERTE(XI1,XI2,XJ1,XJ2,R1,R2,T1),
#VALUE#XI1,XI2,XJ1,XJ2.,
#REAL#XI1,XI2,XJ1,XJ2,R1,R2,T1.,
#BEGIN# #REAL#N.,
N.#(XI1*XJ1)+(XI1*XJ1)+(XI2*XJ2)*(XI2*XJ2),
R1.#(XI1*XI1*XI2*XI2-XJ1*XJ1-XJ2*XJ2)/N.,
30** R2.#2.0*(XI2*XJ1-XI1*XJ2)/N.,
T1.#2.0*(XI1*XI1*XI2*XI2+XI1*XJ1*XI2*XJ2)/N.,
#END#ERTE.,

#PROCEDURE#RTTM(I1,I2,J1,J2,NI,NJ,KI,KJ,R1,R2,T1,T2),
#VALUE#I1,I2,J1,J2,NI,NJ,KI,KJ.,
#REAL#I1,I2,J1,J2,NI,NJ,KI,KJ,R1,R2,T1,T2.,
#BEGIN# #REAL#A,A1,A2,B,B1,B2,C,D,E,F,G,H,N.,
E.#NI*NJ*(1-KI*KI),
F.#2*NI*NI*KI.,
40** G.#NJ*NJ*(1-KJ*KJ),
H.#2*NJ*NJ*KJ.,
A1.#I1*G-I2*H.,
A2.#J1*F-J2*F.,
B1.#I1*H-I2*G.,
B2.#J1*F-J2*F.,
A.#A1-A2.,
B.#B1-B2.,
C.#A1+A2.,
D.#B1+B2.,
50** N.#C*C*D*D.,
R1.#(A*C-B*D)/N.,
R2.#(B*C-A*D)/N.,
T1.#2*(C*A1+D*B1)/N.,
T2.#2*(C*B1-D*A1)/N.,
#END#RTTM.,

#PROCEDURE#BFTA(H,LAN,X21,X22,E1,E2),
#VALUE#H,LAN,X21,X22.,
#REAL#H,LAN,X21,X22,E1,E2.,

```

ALGOL/MASTER (1,1)

XXXALGOL

```

60** #BEGIN#REAL#Y,Z,
    Y.=2.0*3.14159265*H*x22/LAN.,
    Z.=2.0*3.14159265*H*x21/LAN.,
    Y.=EXP(-Y)。，
    E1.=Y*COS(Z)。，E2.=Y*SIN(Z)。，
    #END#RETA.

#PROCEDURE#ZEIL(N,X,Y,MASS,NULL)。，
#VALUE#N,X,Y,MASS,NULL.。
#REAL#MASS,X.。
70** #ARRAY#Y.。
    #INTEGER#N,NULL.。
    #BEGIN#
    #INTEGER#ARRAY#A(/1..N/),C(/20..135/).。
    #INTEGER#I,K,UNIT.。
    #PROCEDURE#LAYOUT.。
    #BEGIN#
    FORMAT(('#/N,116(A)#')。)。
    #END#。
    #PROCEDURE#LIST(ITEM)。，
80** #PROCEDURE#ITEM.，
    #BEGIN#
    #INTEGER#I.，
    ITEM(X)。，
    #FOR#I.=20*STEP#1#UNTIL#135#DO#ITEM(C(/I/))。
    #END#。
    UNIT.=61.。
    K.=NULL=100.。
    #FOR#I.=20*STEP#1#UNTIL#135#DO##BEGIN#
    MAR1.。
90** #IF#K#LFSS#I#THEN#
    #BEGIN#
    K.=K+10.，#GOTO#MAR1.。
    #END#。
    #IF#K#EQUAL#I#THEN#C(/I/).#EQUIV#(##)#ELSE#C(/I/).#48.，#END#。
    C(/NULL/).#EQUIV#(##)。(。
    C(/21/).#C(/134/).#EQUIV#(##)。(。
    #FOR#I.=1#STEP#1#UNTIL#N#DO##BEGIN#
    A(/I/).#Y(/I/)*MASS+NULL.。
    #IF#A(/I/)#NOTGREATER#20#THEN#A(/I/).#20.，
100** #IF#A(/I/)#NOTLESS#135#THEN#A(/I/).#135.，
    K.=I.。
    MAR2.。
    #IF#K#NOTLESS#10#THEN##BEGIN#
    K.=K-10.，#GOTO#MAR2.，
    #END#。
    #END#。
    C(/1/1/).#EQUIV#(##)。(。
    #IF#A(/2/)#LESS#1.，#-10#THEN#C(/A(/2/)/).#48#ELSE#
    C(/A(/2/)/).#EQUIV#(##)。(。
110** OUTLIST(UNIT,LAYOUT,LIST)。，
    #END#7ETL.

INPUT(60,##)#N.。
#BEGIN#

#REAL#X12,E11,E12,21,E22,A,B,C,D,F,G,R,NE,A3,T,DE,BE,IN,
    YN1,YN2,YN3,YK2,YK3,YTH,YL,YH,YAGEM,IX12,IX22,IX21,
    X11,X21,X22,31,X32,T121,T122,T231,T232,R121,R122,R231,R232,
    MASS,NULL,DI,BD.

```

ALGOL/MASTER (1,1)

XXXALGOL

```

120**      YNP,SIG,AB,ABH.,
          #REAL#YK1.,
          #INTEGER#M,LL.,
          #ARRAY#N1,N2,N3,K2,K3,TH,L,H,AGFM,NP(/1..N/),
          #ARRAY#SENK,PARA(/1..N/),
          #ARRAY#YY,AA3(/1..2/),

          #FOR#I.=1#STEP#1#UNTIL#N#DO#
            INPUT(60,*(#)#,N1(/I/),N2(/I/),N3(/I/),K2(/I/),K3(/I/),TH(/I/),
            L(/I/),H(/I/),AGFM(/I/),NP(/I/)),
130**      M.=2.,
          MSS.=10000.,
          NLL.=73.,
          #FOR#Q.=1,2#DO#BEGIN#
            OUTPUT(A1,*(#/#)#),
            #IF#Q#EQUAL#1#THEN#
              OUTPUT(A1,*(#/#)#ELEKTROISCHER FELDVEKTOR      SENKRECHT
              ZUR EINFALLSERENE#)#),
            #ELSE#
              OUTPUT(A1,*(#/#)#ELEKTROISCHER FELDVEKTOR      PARALLEL
              ZUR EINFALLSERENE#)#),
140**      ZUR EINFALLSERENE#)#),
          OUTPUT(A1,*(#/#)#),
          OUTPUT(A1,*(#/#)#GEMESSENE WERTE      +   BERECHNETE WERTE
          0 NULLLINIE I DIAGRAMMGRENZEN      . 0.001=LINIEN#
          )#)#),
          OUTPUT(A1,*(#/#)#),
          OUTPUT(A1,*(#/#)#),
          J.=0.,
          MA1..J.=J+1.,
          BR.=0.00037/1.AB.,
150**      BR.=BR*0.2(/J/),
          AB.=
          6.,
          H(/J/).=
          0.253*-4.,
          SIG.=
          N2(/J/)*BR.,
          TH(/J/).=
          0.253.,
          YN1.=N1(/J/),YN2.=N2(/J/),YN3.=N3(/J/),
160**      YK2.=K2(/J/),YK3.=K3(/J/),YTH.=TH(/J/),YL.=L(/J/),
          YH.=H(/J/),YAGFM.=AGFM(/J/),
          YNP.=NP(/J/),
          YTH.=SIN(ARCTAN(1)-YTH)/YNP.,
          YTH.=ARCTAN(YTH/SQRT(1-YTH*YTH)),
          YTH.=SIN(YTH*ARCTAN(1))/YN1*YNP.,
          YTH.=ARCTAN(YTH/SQRT(1-YTH*YTH)),
          ABH.=YN2.,
          #FOR#LL.=1,2#DO#BEGIN#
            #IF#LL#EQUAL#1#THEN#YNP.=ABH#ELSE#YNP.=SIG.,
170**      X11.=YN1*COS(YTH),
          X12.=0.,
          YK1.=0.,
          W(YN1,YN2,YK2,YTH,X21,X22),
          W(YN1,YN3,YK3,YTH,X31,X32),
          #IF#Q#EQUAL#1#THEN#BEGIN#
            ERTF(X11,X12,X21,X22,R121,R122,T121),
            ERTF(X21,X22,X31,X32,R231,R232,T231),
            #END#ELSE#BEGIN#
            RTTM(X11,X12,X21,X22,YN1,YN2,YK1,YK2,R121,R122,T121,T122),

```

ALGOL/ASTFR (1,1)

XXXXALGOL

```

1R0** RTTM(X21,X22,X31,X32,YN2,YN3,YK2,YK3,R231,R232,T231,T232),
      #END#,
      IX21:=2.0*X21.,
      IX22:=2.0*X22.,
      BETA(YH,YL,IX21,IX22,F21,E22),
      A:=R121+E21*R231-E22*R232.,
      B:=R122+E22*R231+E21*R232.,
      C:=1.0+F21*(R121*R231-R122*R232)-F22*(R121*R232
      +R122*R231),
      D:=F21*(R121*R232+R122*R231)+E22*(R121*R231-R122*R232),
190** NE:=C*C+D*D.,
      R:=(A*C+R*D)*(A*C+R*D)+(R*C-A*D)*(R*C-A*D)/NE/NE.,
      #IF#R#LFSS#1#THEN#A3:=-LN(R)/LN(10)#ELSE#A3:=0.,
      AA3(/LL/),#A3.,
      #END#,
      YY(/1/).#YAGEM.,
      YY(/2/).#AA3(/2/)-AA3(/1/),
      YY(/2/).#AB*YY(/2/),
      #IF#Q#EQUAL#1#THEN#SENK(/J/).#YY(/2/),
      #ELSE#PARA(/J/).#YY(/2/),
200** ZEIL(M,YL,YY,MSS,NLL),
      #IF#J#LFSS#N#THEN#GOTO#41.,
      OUTPUT(61,*(#///,*(#BRECHUNGSINDEX 2(1) =#)#,
      BB=D.DDDD#)#,N2(/10/)),
      OUTPUT(61,*(#/,*(#BRECHUNGSINDEX 2(2) =#)#,
      BB=D.DDDD#)#,N2(/10/)+0.00037/1.8B*N2(/10/)),
      OUTPUT(61,*(#/,*(#BRECHUNGSINDEXAENDERUNG =#)#,
      BB=D.DD#+D#)#,0.00037/1.8B*N2(/10/)),
      OUTPUT(61,*(#/,*(#ABSORPTIONSINDEX =#)#,
      BB=D.DDDD#)#,K2(/N/)),
210** OUTPUT(61,*(#/,*(#EINFALLSWINKEL ALPHA =#)#,
      BB=D.DDDD#)#,TH(/N/)),
      OUTPUT(61,*(#(ALPHA IN GRAD =#)#,BB=D.DD#)#,
      TH(/N/)*45/ARCTAN(1)),
      OUTPUT(61,*(#/,*(#SCHICHTDICKE =#)#,
      BB=ZZZ#)#,1.0#+7*H(/N/)),
      OUTPUT(61,*(#-ZZZ#)#,1.0#+7*DI),
      OUTPUT(61,*(#/,*(#ANZAHL DER REFLEXIONEN =#)#,
      BB=0#)#,AH),
      OUTPUT(61,*(#///,*(#ABSORPTIONSAENDERUNG REI#)#)#),
220** #IF#Q#EQUAL#1#THEN#HEGIN#
      OUTPUT(61,*(#///,*(# 400 NM#)#,
      10R=D.DDDDD#)#,
      SENK(/1/)),
      OUTPUT(61,*(#///,*(# 500 NM#)#,
      10R=D.DDDDD#)#,
      SENK(/9/)),
      OUTPUT(61,*(#///,*(# 600 NM#)#,
      10R=D.DDDDD#)#,
      SENK(/17/)),
230** OUTPUT(61,*(#///,*(# 700 NM#)#,
      10R=D.DDDDD#)#,
      SENK(/25/)),
      #END#ELSE#HEGIN#
      OUTPUT(61,*(#///,*(# 400 NM#)#,
      10R=D.DDDDD#)#,
      PARA(/1/)),
      OUTPUT(61,*(#///,*(# 500 NM#)#,
      10R=D.DDDDD#)#,
      PARA(/9/)),

```

ALGOL/MASTER (1.1)

XXXXALGOL

```

240** OUTPUT(A1,*(#//,*(#
      10B=D.DDDDD#)*,      600 NM#)*,
      PARA(/17/))..
      OUTPUT(A1,*(#//,*(#
      10B=D.DDDDD#)*,      700 NM#)*,
      PARA(/25/))..
      *END*..
      *END*..
      OUTPUT(A1,*(#*,*(#EINGELESENE PARAMETER#)*#)*)..
      *FOR#I.=1STEP#1UNTIL#N#DO#
250** OUTPUT(A1,*(#/#)*,N1(/I/),N2(/I/),N3(/I/),K2(/I/),K3(/I/),
      TH(/I/),L(/I/),H(/I/),AGEM(/I/),NP(/I/))..
      *END*..*END*
      *END#
      FINIS

```

S5 Verwendete Formelzeichen

$A, A_i(j)$	Absorption
$\Delta A, \Delta A_i$	Absorptionsänderung
A_i^o	Proportionalitätsfaktor
a	molare Extinktion
α	Winkel zwischen IRS-Einheit und Strahlengang im Spektrometer
b	Höhe der IRS-Elektrode
b_{eff}	effektive Schichtdicke
B	siehe Formel (6)
C, C_i	momentane Konzentration
C_i^o	momentane Konzentration an der Elektrodenoberfläche
C_i^*	Konzentration zur Zeit $t = 0$
D, D_i	Diffusionskoeffizient
d	Eindringtiefe der Stützwelle bei Totalreflexion
δ	Dicke der elektrochemischen Doppelschicht
E, E_i	Potential, gemessen gegen die gesättigte Kalomelelektrode
$\vec{E}_{\perp }$	Vektor des elektrischen Feldes senkrecht bzw. parallel zur Einfallsebene des Lichts
e	Elementarladung
ϵ	Dielektrizitätskonstante
ϵ_o	Influenzkonstante
F	Faradaykonstante
$F(T)$	von den Transmissionskoeffizienten abhängende Funktion, siehe Formel (11)
γ	siehe Formel (16)
h, h_i	Dicke der Elektrodenschicht
h_{op}	optische Weglänge
I_i	Stromstärke
i, i_o	Stromdichte
i_{ox}	anodische Stromdichte
i_{red}	kathodische Stromdichte
$i(t)$	zeitabhängige Stromdichte
K	Gleichgewichtskonstante
k	Boltzmannkonstante
$\underline{k}$	Geschwindigkeitskonstanten-Summe

k_i, k_2', k_r	Geschwindigkeitskonstante
κ_i	Absorptionsindex
L	Debyelänge
l	Länge der IRS-Elektrode
λ, λ_i	Vakuummwellenlänge
μ	Ladungsträger-Beweglichkeit
n	Anzahl der an der Oxidation beteiligten Ladungen
n^o	Ladungsträger-Konzentration
n_D	reeller Brechungsindex für Licht der Wellenlänge 589,29nm
n_i	reeller Brechungsindex
Δn_s	Brechzahländerung der Elektrodenschicht
$\tilde{n}_i$	komplexer Brechungsindex
ω	Kreisfrequenz
Ox	oxidierte Substanz
q	Abstand zwischen Halbleiter- und Gegenelektrode
Red	reduzierte Substanz
R	reflektierte Intensität
r	Reflexionskoeffizient
r_{ij}	Reflexionskoeffizient für die Grenze zwischen Phase i und Phase j
ζ_g	spezifischer Widerstand des Zinndioxids
ζ_e	spezifischer Widerstand des Elektrolyten
S', S''	an einer Reaktion beteiligte Substanz
S_R, S_O^∞, S_O^o	Geradensteigung
σ	spezifische Leitfähigkeit
T	absolute Temperatur
t	Zeit
t_{app}	Apparatekonstante
θ, θ_i	Einfallswinkel
Θ_T	Winkel der Totalreflexion
U, U_i	Spannung
u	Integrationsvariable
V, V_i, V^o	Potential
$\Delta V, \Delta\Delta V$	Potentialunterschied
v	Potentialänderungsgeschwindigkeit
X, X'	an einer Reaktion beteiligte Substanz

x	Ortsvariable
ξ_j	siehe Formel (7)
Y	an einer Reaktion beteiligte Substanz
y	Ortsvariable
Z	an einer Reaktion beteiligte Substanz

§6 Literaturverzeichnis

- [1] J.Fahrenfort, Spectrochim. Acta, 17, 698, (1961)
- [2] H.B.Mark, jr., B.S.Pons, Anal. Chem., 38, 119, (1966)
- [3] W.N.Hansen, R.A.Osteryoung, T.Kuwana, J. Am. Chem. Soc., 88, 1062, (1966)
- [4] W.N.Hansen, T.Kuwana, R.A.Osteryoung, Anal. Chem., 38, 1810, (1966)
- [5] B.S.Pons, J.S.Mattson, L.O.Winstrom, H.B.Mark, jr., Anal. Chem., 39, 685, (1967)
- [6] T.Takamura, H.Yoshida, Vortragsankündigung der 17.ten CITCE-Tagung in Tokio, 1966
- [7] E.Yeager, Discuss. Faraday. Soc., 45, 175, (1968)
- [8] D.R.Tallant, D.H.Evans, Anal. Chem., 41, 835, (1969)
- [9] V.S.Srinivasan, T.Kuwana, J. Phys. Chem., 72, 1144, (1968)
- [10] W.N.Hansen in W.W.Wendlandt, Modern Aspects of Reflectance Spectroscopy, Plenum Press, New York, 1968
- [11] H.Wolter in Handbuch der Physik, Band XXIV, Grundlagen der Optik, Springer-Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg, 1956
- [12] J.W.Strojek, T.Kuwana, J. Electroanal. Chem., 16, 471, (1968)
- [13] W.N.Hansen, J.A.Horton, Anal. Chem., 36, 783, (1964)
- [14] H.Lerner, Photogr. Sci. Eng., 13, 103, (1969)
- [15] L.D.Loch, J. Electrochem. Soc., 110, 1081, (1963)
- [16] A.Fischer, Z. f. Naturforschg., 9a, 508, (1954)
- [17] T.Kuwana, R.K.Darlington, D.W.Leedy, Anal. Chem., 36, 2023, (1964)
- [18] H.A.Laitinen, C.A.Vincent, T.M.Bednarski, J. Electrochem. Soc., 115, 1024, (1968)
- [19] Landolt - Börnstein, II Band, 6.Teil: Elektrische Eigenschaften I, Springer-Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg, 1959
- [20] G.Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße, 1957

- [21] K.Ishiguro, T.Sasaki, T.Arai, I.Imai, J. Phys. Soc. Japan, 13, 296, (1958), zitiert in [15]
- [22] V.A.Myamlin, Y.V.Pleskov, Electrochemistry of Semiconductors, Plenum Press, New York, 1967
- [23] T.Kuwana, J.W.Stojek, W.von Benken, Discuss. Faraday. Soc., 45, 176, (1968)
- [24] S.Zaromb, J. Electrochem. Soc., 109, 912, (1962)
- [25] Handbook of Chemistry and Physics, 44th Edition, The Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, 1963
- [26] W.N.Hansen, private Mitteilung in [9]
- [27] D.E.Smith, Anal. Chem., 35, 602, (1963)
- [28] W.D.Vogel, Reaktionskinetische Untersuchungen zum Oxydationsmechanismus von Phenidon und 5,5-Dimethylphenidon, (Diss.), Universität Erlangen-Nürnberg, 1968
- [29] P.Delahay, New Instrumental Methods in Electrochemistry, Interscience Publishers Inc., New York, 1954
- [30] S.Bodforss, S.Ahrland, R.Cigén, Z.phys. Chem., 203, 73, (1954)
- [31] Schott, Optisches Glas, Jenaer Glaswerke, Schott & Gen., Mainz
- [32] Landolt - Börnstein, II.Band, 8.Teil: Optische Konstanten, Springer-Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg, 1962
- [33] E.Spenke, Elektronische Halbleiter, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 1965
- [34] G.Bengtsson, Acta Chem. Scand., 21, 2544, (1967)
- [35] R.Cigén, Protolysengleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten einiger basischer Triphenylmethanfarbstoffe, (Diss.), University Lund, 1956, zitiert in [34]
- [36] L.Gattermann - H.Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1956
- [37] A.Sailer, persönliche Mitteilung
- [38] S.P.Lyashenko, V.K.Miloslavskii, Opt. Spectry., 17, 55; (1964)

Lebenslauf

Am 20. 10. 1940 wurde ich, Hans Peter Lorenz, als Sohn des kaufmännischen Angestellten Franz Lorenz und der Hausfrau Gisela Lorenz, geb. Petrik, in Trautenau (CSSR) geboren. Nach der Vertreibung im Jahre 1946 besuchte ich von 1946 bis 1951 die Volksschule in Weißbach bei Inzell, von 1951 an die Martin-Behaim-Oberrealschule in Nürnberg, wo ich 1960 das Abitur ablegte. Anschließend begann ich das Studium der Physik an der Universität Erlangen-Nürnberg und bestand 1967 nach der Fertigstellung der Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie unter Herrn Prof. Dr. W. Jaenicke die Hauptdiplomprüfung. Seither arbeite ich an demselben Institut an meiner Doktorarbeit. Seit 1967 bin ich mit Ulrike Lorenz, geb. Oppel, verheiratet.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogn, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
